

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

**Departamento de Física Aplicada III
(Electricidad y Electrónica)**



**DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE SiO_xNyHz MEDIANTE LA
TÉCNICA ECR-PECVD,
CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD TÉRMICA**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Álvaro del Prado Millán

Bajo la dirección del doctor

Ignacio Mártil de la Plaza

Madrid, 2004

ISBN: 978-84-669-1753-7

©Álvaro del Prado Millán, 2002

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA III (ELECTRICIDAD Y ELECTRÓNICA)

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



**DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$
MEDIANTE LA TÉCNICA ECR-PECVD,
CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD TÉRMICA**

TESIS DOCTORAL presentada por

Álvaro del Prado Millán

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS

Director: **Prof. Dr. Ignacio Mártil de la Plaza**

Madrid, 2002

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas que me han ofrecido su apoyo y ayuda, tanto en el aspecto profesional como en el personal, durante los años que he dedicado a mi tesis doctoral. En estos momentos, cuando el trabajo está prácticamente concluido, es agradable recordar y concentrarse en los sentimientos de gratitud y afecto que han despertado y crecido durante estos años. Quiero dedicar unas palabras que me gustaría fueran capaces de reflejar estos sentimientos.

A mis padres, que me han educado y proporcionado la oportunidad de llegar hasta aquí.

Al Dr. Ignacio Mártil, director de esta tesis. Durante mi trabajo siempre he sentido su interés y apoyo, siempre pendiente de los resultados obtenidos y de su significado y buscando nuevas posibilidades y técnicas de caracterización para ampliar el contenido de esta tesis. Al mismo tiempo, permitiéndome siempre trabajar a mi ritmo, en un ambiente cómodo y agradable.

Al Dr. Germán González Díaz, al que considero como un segundo director de esta tesis. Sus consejos, su ayuda ante las dificultades experimentales y, en general, el tiempo dedicado a mi trabajo representan una muy valiosa contribución. También quiero dedicarle mi agradecimiento a su labor como director del C.A.I. de Implantación Iónica de la U.C.M., por los muchos recursos de este centro utilizados en esta tesis.

También al personal del C.A.I. de Implantación Iónica, por su ayuda, su buena disposición y su inestimable labor técnica. A Pablo Fernández, técnico del C.A.I. desde que empecé mi tesis y a las demás personas que temporalmente han formado parte del equipo:

Fernando Herrera, siempre dispuesto a echar una mano, o las dos si hace falta, Rosa Cimas, Fernando Ginés, Dani y Nati.

Al resto del equipo de Películas Delgadas, que me han ofrecido todo tipo de colaboración, ayuda y buenos momentos: el Dr. Francisco Sánchez-Quesada, la Dra. M^a Luisa Lucía, la Dra. Margarita Sánchez Balmaseda, Félix Martínez, que durante mis primeros meses de trabajo me ayudó a familiarizarme con los equipos, Nieves Blanco (deberíamos haber empezado a hablar en serio antes), M^a Ángeles Navacerrada, Estefanía Redondo y Enrique San Andrés (¡qué "salao" eres!).

A la Dra. Mercedes Fernández, del Instituto de Ciencia de Materiales (CSIC, Madrid). A ella le debo las medidas de AES y elipsometría y sus valiosos comentarios a la hora de interpretar los resultados.

A los doctores Fernando López y David Bravo, del Departamento de Ciencia de Materiales (U.A.M.), por las medidas de EPR y sus comentarios.

Parte del trabajo de esta tesis doctoral se ha realizado en las instalaciones del Hahn Meitner Institut de Berlín. Allí disfruté de una excelente acogida y de un admirable ambiente de trabajo y colaboración. Quiero agradecer al Dr. Burkhardt Selle su interés por mi trabajo, las medidas RBS, su ayuda con las medidas FTIR realizadas en su instituto y su esfuerzo por hacer mi estancia en Berlín lo más grata posible; al Dr. Walter Fuhs, director del Abt. Silizium-Photovoltaik und Ionenstrahl-Labor; a los doctores Wolfgang Bohne y Jörg Röhrich, por las medidas de HI-ERDA; al Dr. Walter Füssel y a Brigitte Steudel por su colaboración con las medidas C-V; al Dr. Klaus Kliefoth, por su ayuda en las medidas SPV; a la Dra. Ina Sieber, por las medidas de EDX; a G. Keiler, por la disponibilidad del elipsómetro, a Carsten Bronskowski, Hella Heiße, Christoph Böhme, Peter Reinig, Liza y, especialmente, a Antonio José Blasco, que hicieron más agradable

mi estancia.

Al C.A.I. de Espectroscopia de la U.C.M. y a Paz Estévez, por la disponibilidad del espectrómetro de FTIR y por su ayuda con las medidas.

Al Dr. Enrique Iborra, del Departamento de Tecnología Electrónica, de la E.T.S.I.T. de la Universidad Politécnica de Madrid, por la disponibilidad del espectrómetro de FTIR en las primeras medidas realizadas.

A Carmen, por su interés por ver mi tesis terminada, sus consejos sobre detalles que no dejan de ser importantes y, sobre todo, por su amistad.

A Miguel Ángel Martín, por las conversaciones "profundas" que en algunas ocasiones tanto necesitaba.

A las demás personas que me han proporcionado buenos momentos durante mi trabajo: Ana, José Pedro, "Monti", Jesús, Abraham, M^a José, Antonio y Elvira.

A la Dra. Sagrario Muñoz, por su generosidad en el reparto de docencia, que me ha permitido dedicar más tiempo a este trabajo.

A José Antonio Espejel, por su ayuda con los programas de diseño de placas.

Álvaro del Prado Millán

Madrid, 6 de marzo de 2002

ÍNDICE

Capítulo I. Introducción	1
1.1. Introducción general. Objetivos	1
1.2. Interés del oxinitruro de silicio. Aplicaciones	2
1.3. Técnicas de obtención de oxinitruro de silicio	4
1.4. La técnica ECR-PECVD	7
1.4.1. Principio de operación de la técnica ECR-PECVD	7
1.4.2. Ventajas de la técnica ECR	10
1.5. Los tratamientos térmicos rápidos (RTA)	11
1.6. Referencias	12
 Capítulo II. Métodos experimentales	 15
2.1. Introducción	15
2.2. Depósito y tratamientos térmicos de las muestras de SiO _x NyHz	16
2.2.1. Sistema de depósito empleado	16
2.2.2. Preparación de los sustratos	22
2.2.3. Condiciones de depósito	25
2.2.4. Fabricación de estructuras Metal – Aislante – Semiconductor	27
2.2.5. Tratamientos térmicos. Sistema de tratamiento térmico rápido	29
2.3. Técnicas de medida de la composición	32
2.3.1. Espectroscopia de electrones Auger (AES)	32
2.3.2. Análisis de dispersión de energía de rayos X (EDX)	37
2.3.3. Espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS)	39
2.3.4. Análisis de detección de dispersión elástica con iones pesados (HI-ERDA)	42
2.3.5. Resumen	48
2.4. Técnicas de caracterización óptica	49
2.4.1. Espectroscopia de transformada de Fourier de infrarrojo (FTIR)	49

2.4.2. Elipsometría	58
2.5. Resonancia paramagnética electrónica (EPR)	60
2.5.1. EPR. Descripción de la técnica	60
2.5.2. Defectos paramagnéticos en $\text{SiN}_x\text{:H}$ y SiO_2	62
2.6. Técnicas de caracterización eléctrica	64
2.6.1. La estructura Metal – Aislante – Semiconductor (MIS)	64
2.6.2. Medidas de potencial superficial fotoinducido (SPV)	69
2.6.3. Medidas de capacidad frente a tensión de puerta (C-V)	72
2.7. Referencia s	83
 Capítulo III. Análisis y control de la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$	87
 3.1. Introducción	87
3.2. Oxinitruro de silicio estequiométrico. Parámetros característicos de la composición	88
3.2.1. El SiO_xN_y estequiométrico	88
3.2.2. Parámetros característicos de la composición	90
3.3. Comparación de las técnicas de medida de composición: AES, EDX, RBS y HI-ERDA	97
3.3.1. Parámetros x , y , α	97
3.3.2. Porcentajes atómicos de Si, O, N e H	102
3.3.3. El parámetro β	105
3.4. Contenido de hidrógeno	107
3.4.1. Contenido de H obtenido por FTIR	107
3.4.2. Contenido de H obtenido por HI-ERDA. Comparación con los resultados de FTIR	113
3.4.3. Influencia del H en la composición	116
3.5. Control de la composición mediante los parámetros de depósito	123
3.5.1. Control de la composición mediante la relación de flujos de gases precursores	123
3.5.2. Influencia de la temperatura de depósito en la composición y el contenido de hidrógeno	134
3.6. Referencias	137

Capítulo IV. Propiedades ópticas y estructurales del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 139

4.1. Introducción	139
4.2. Estructura de enlaces del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$	140
4.2.1. Banda Si-O/Si-N <i>stretching</i>	140
4.2.2. Bandas Si-H y N-H <i>stretching</i>	152
4.2.3. Influencia de la temperatura de depósito	155
4.2.4. Estructura fina de la transición Si LVV	156
4.3. Índice de refracción y densidad	158
4.3.1. Índice de refracción	158
4.3.2. Densidad del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$	161
4.4. Densidad de defectos paramagnéticos	168
4.4.1. Identificación de defectos	168
4.4.2. Concentración de defectos paramagnéticos	173
4.5. Efecto de la radiación de iones de alta energía	174
4.5.1. Efecto de la radiación de iones en la composición	175
4.5.2. Efecto de la radiación de iones en el espectro de absorción	176
4.6. Referencias	180

Capítulo V. Efecto de tratamientos de RTA en las propiedades ópticas y estructurales del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ 183

5.1. Introducción	183
5.2. Efecto del RTA en la composición	186
5.2.1. Contenido de Si, O y N	186
5.2.2. Contenido de H	189
5.3. Efecto del RTA en el espectro de absorción	196
5.3.1. Posición de las bandas Si-H y N-H	196
5.3.2. Banda Si-O/Si-N <i>stretching</i>	201
5.4. Efecto del RTA en el índice de refracción	215
5.5. Efecto del RTA en la concentración de defectos paramagnéticos	218
5.6. Referencias	224

Capítulo VI. Propiedades eléctricas del oxinitruro de silicio.	
Efecto de tratamientos térmicos	227
6.1. Introducción	227
6.2. Caracterización de la estructura $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z/\text{Si}$ mediante SPV	228
6.2.1. Medidas SPV en muestras sin recocer	229
6.2.2. Medidas SPV en muestras sometidas a RTA	234
6.3. Caracterización de la estructura $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z/\text{Si}$ mediante medidas C-V. (Método de alta frecuencia)	237
6.3.1. Medidas C-V de alta frecuencia en muestras sin recocer	238
6.3.2. Medidas C-V de alta frecuencia en muestras recocidas en atmósfera de <i>forming gas</i>	245
6.3.3. Medidas C-V de alta frecuencia en muestras sometidas a tratamientos de RTA	248
6.3.4. Medidas C-V de alta frecuencia en muestras sometidas a tratamientos de RTA y recocido en atmósfera de <i>forming gas</i>	254
6.4. Caracterización de la estructura $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z/\text{Si}$ mediante medidas C-V. (Método de alta y baja frecuencia)	255
6.5. Referencias	260
Conclusiones	263

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL. OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo es estudiar las propiedades de películas delgadas de oxinitruro de silicio, depositadas sobre sustratos de silicio mediante la técnica de depósito químico en fase de vapor activado por plasma de resonancia ciclotrónica de electrones, (ECR-PECVD, *Electron Cyclotron Resonance Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Se analizará con detalle la influencia de tratamientos térmicos rápidos (RTA, *Rapid Thermal Annealing*) en las propiedades de estas películas y por último se estudiará la posible aplicación del oxinitruro así obtenido para fabricar estructuras Metal – Aislante – Semiconductor (MIS, *Metal – Insulator – Semiconductor*).

En este primer capítulo hablaremos del interés y de las múltiples aplicaciones del oxinitruro de silicio en la industria electrónica. También se repasarán las técnicas de obtención de oxinitruro más habituales y se describirá con detalle la técnica de depósito utilizada, así como las ventajas que ofrece.

En el segundo capítulo se describirán las técnicas experimentales empleadas. En primer lugar hablaremos del sistema de depósito y en segundo lugar trataremos las distintas técnicas de caracterización que se han utilizado a lo largo del trabajo. En este apartado pondremos especial énfasis en las ventajas y desventajas de cada técnica y en la información que nos permiten obtener.

El tercer capítulo está dedicado al estudio de la composición del oxinitruro de silicio y a la manera en que la relación de flujos de los gases precursores durante el depósito determina la composición. También se estudiará la incorporación de hidrógeno a las muestras.

En el capítulo cuarto trataremos las propiedades ópticas y estructurales del oxinitruro de silicio. En concreto, la estructura de enlaces, la densidad de defectos, el índice de refracción y la densidad de las muestras. También estudiaremos la influencia de la temperatura de depósito en estas propiedades.

El quinto capítulo se centra en el efecto de tratamientos de RTA que hemos utilizado para mejorar las propiedades del oxinitruro depositado. En este capítulo nos centraremos en la influencia de estos tratamientos en las propiedades estructurales y en el contenido de H.

En el sexto capítulo se estudia la aplicación de las películas de oxinitruro de silicio a la fabricación de estructuras MIS. Estudiaremos las propiedades eléctricas en función de la composición, pero el trabajo se centrará principalmente en el efecto de distintos tratamientos térmicos.

Por último se establecerán las conclusiones más importantes del trabajo.

1.2. INTERÉS DEL OXINITRURO DE SILICIO. APLICACIONES

El oxinitruro de silicio es un material dieléctrico ternario formado por silicio, oxígeno y nitrógeno. Además, la utilización de SiH_4 como gas precursor durante el proceso de depósito resulta en la incorporación de hidrógeno al material. Veremos a lo largo del trabajo que este H tiene una importante influencia en las propiedades de las películas depositadas. En general utilizaremos la nomenclatura $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ para referirnos al oxinitruro de silicio (hidrogenado) a lo largo de la memoria.

El mayor interés del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ en la industria microelectrónica reside en la posibilidad de obtener propiedades intermedias entre las del óxido de silicio (SiO_2) y el nitrato de silicio (Si_3N_4), permitiendo atenuar algunos de los problemas asociados a estos materiales. Entre las múltiples aplicaciones del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ destacamos las siguientes:

Aislante de puerta en dispositivos MIS y transistores de película delgada

Históricamente se ha utilizado el óxido de silicio como aislante de puerta en estructuras Metal-Óxido-Semiconductor basadas en silicio, debido a sus excelentes propiedades eléctricas, especialmente por la calidad de la intercara Si/SiO_2 .^{1,2} Sin embargo, a medida que la escala de integración se incrementa y el espesor del óxido debe disminuirse (llegándose al orden de decenas de Å) aparecen una serie de problemas asociados a estas capas de óxido ultra delgadas; principalmente la aparición de corrientes

túnel demasiado elevadas y la difusión de boro u otros dopantes procedentes del contacto de puerta.^{3,4} La utilización del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, al incorporar átomos de nitrógeno, ofrece las siguientes ventajas frente al SiO_2 :

- El $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ presenta un valor mayor de la permitividad dieléctrica, de tal forma que se puede aumentar el espesor físico del aislante manteniendo la misma relación entre capacidad y tensión aplicada, (o el mismo espesor de óxido equivalente, EOT, *equivalent oxide thickness*). Este mayor espesor físico permite reducir las corrientes de fuga debidas a mecanismos de túnel.^{3,5}
- Dado que el Si_3N_4 presenta propiedades de impermeabilidad frente a la difusión de boro e iones alcalinos superiores a las del SiO_2 , la incorporación de nitrógeno al óxido resulta en una disminución de la permeabilidad frente a estos iones.^{6,7}
- Aumenta la inmunidad frente al efecto de portadores de elevada energía (*hot carriers*)^{8,9} y mejora la estabilidad de los dispositivos, reduciéndose la generación de estados en la intercara ante la inyección de corriente^{10,11} y aumentando la carga máxima que puede inyectarse en el aislante sin que se produzca su ruptura.^{8,11}

En el aspecto negativo hay que señalar que en general la densidad de estados en la intercara del sistema $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z/\text{Si}$ será mayor que en el caso de la intercara SiO_2/Si .

Otra posibilidad de combinar las propiedades de la intercara Si/SiO_2 y las propiedades de impermeabilidad del Si_3N_4 es la utilización de estructuras de varias capas, tipo Óxido-Nitruro-Óxido (ONO).^{12,13} En este trabajo, no obstante, nos limitaremos al estudio de capas simples de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

Aplicaciones ópticas

La posibilidad de ajustar el índice de refracción del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ entre los valores del Si_3N_4 ($n = 2$) y del SiO_2 ($n = 1.46$) ha estimulado una gran actividad científica en aplicaciones ópticas, como capas de índice de refracción gradual^{14,15} y guías de onda.^{16,17}

En este tipo de aplicaciones es fundamental el control de la composición del material, que determinará el valor exacto del índice de refracción.

También se ha dedicado interés a la utilización del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ para fabricar capas antirreflectantes en células solares,¹⁸ en aplicaciones de fotolitografía¹⁹ y en láseres basados en semiconductores.²⁰

Capas de pasivación

El Si_3N_4 es un aislante muy adecuado para depositar capas de pasivación debido a sus propiedades de impermeabilidad frente a iones alcalinos, boro y vapor de agua. Sin embargo, el Si_3N_4 se caracteriza por tener una elevada tensión mecánica. Esta tensión puede dar lugar a curvaturas de los sustratos inadmisibles en aplicaciones de metalización de varios niveles²¹ o en aplicaciones fotolitográficas.²²

La ventaja del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ frente al Si_3N_4 reside en la posibilidad de reducir la tensión mecánica controlando la composición,^{21,23} por lo que resulta un material más adecuado para este tipo de aplicaciones.

Otra ventaja del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ es que tiene un *gap* mayor que el Si_3N_4 , por lo que es transparente en el rango UV-visible. Esta característica resulta de gran utilidad en aplicaciones de dispositivos de memoria al permitir el borrado de las celdas.²⁴

En definitiva, como ya apuntábamos anteriormente, el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ es un material que encuentra múltiples aplicaciones electrónicas y ópticas donde habitualmente se utilizan el SiO_2 o el Si_3N_4 , gracias a la posibilidad de obtener propiedades intermedias combinando las ventajas de cada uno de estos dos materiales.

1.3. TÉCNICAS DE OBTENCIÓN DE OXINITRURO DE SILICIO

Existe una gran variedad de técnicas para obtener películas aislantes de óxido, nitruro y oxinitruro de silicio. En los primeros trabajos sobre oxinitruro todavía se utilizaban técnicas de alta temperatura, como el depósito químico en fase de vapor (CVD) pirolítico.²⁵ Sin embargo, el aumento de la escala de integración en los procesos tecnológicos demanda técnicas de fabricación que reduzcan la carga térmica total del proceso,^{26,27} principalmente debido a problemas de difusión de dopantes introducidos en pasos previos. Así, desde los años ochenta se empiezan a estudiar técnicas de depósito compatibles con esta exigencia de baja carga térmica de la escala de integración ultra-alta (ULSI, *Ultra Large Scale Integration*).

Las técnicas más frecuentemente utilizadas para obtener oxinitruro de silicio pueden clasificarse de la siguiente manera:

- **Técnicas de Procesamiento Térmico Rápido, (RTP, *Rapid Thermal Processing*)**

Las técnicas de RTP consisten en la utilización de un horno capaz de elevar la

temperatura y posteriormente enfriarse en tiempos muy rápidos, del orden de varios segundos. Gracias a la velocidad del proceso las obleas están sometidas a temperaturas elevadas durante periodos de tiempo muy cortos, reduciéndose así la carga térmica. Además, las obleas se procesan una a una en una cámara relativamente pequeña, de manera que puede controlarse la homogeneidad de la atmósfera, favoreciéndose la uniformidad del material obtenido y la reproducibilidad de los procesos. Además, aunque las obleas se procesan de una en una, los tiempos son muy cortos de modo que puede aumentarse la producción.

Para la obtención del oxinitruro de silicio existen distintas posibilidades. Puede obtenerse directamente mediante un proceso de oxinitridación de silicio en ambiente de N_2O ,²⁸ o bien mediante sucesivos pasos de oxidación en ambiente de O_2 , nitridación con NH_3 y oxinitridación con N_2O .^{11,29}

La técnica de RTP se utiliza principalmente para la obtención de aislantes de puerta ultra delgados. Una variante de esta técnica es el depósito químico térmico rápido en fase de vapor, (RTCVD, *Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition*)³⁰. El RTCVD ofrece la posibilidad de depositar películas de espesores elevados, del orden de miles de ángstrom para aplicaciones de pasivación. No obstante, aunque existen estudios sobre óxido y nitruro de silicio, apenas existen trabajos sobre esta variante que se refieran al oxinitruro.

- **Técnicas de pulverización catódica (*sputtering*)**

Esta técnica consiste en el depósito de átomos que previamente se han arrancado de un blanco mediante un proceso de bombardeo iónico. Los iones que llevan a cabo el bombardeo normalmente se generan en un plasma y son acelerados mediante un campo eléctrico, que habitualmente opera a radio frecuencia.

Desde el punto de vista de la obtención de oxinitruro de silicio, la pulverización catódica ofrece la posibilidad de introducir gases reactivos en el plasma (pulverización reactiva). En este caso, el control de los flujos de los gases reactivos permite controlar la composición de las películas depositadas.³¹

Los blancos más comunes para depositar oxinitruro son Si, SiO_2 y Si_3N_4 y los gases presentes en el plasma Ar, O_2 y N_2 . Al no existir ninguna fuente de átomos de hidrógeno durante el depósito, la pulverización catódica reactiva permite la obtención de oxinitruro de silicio libre de H.

Una desventaja que presenta esta técnica es el daño que sufren los sustratos como

consecuencia del bombardeo iónico al que están sometidos durante el proceso de depósito. Este daño conduce generalmente a la degradación de las propiedades eléctricas de la intercara entre el semiconductor y el aislante. Incluso, en el caso de semiconductores volátiles, (como los compuestos del grupo III-V), puede observarse daño estructural.³²

- **Técnicas de depósito químico en fase de vapor, asistido por plasma, PECVD**

Desde los años ochenta se ha dedicado un extenso esfuerzo al desarrollo de esta técnica para la obtención de películas aislantes delgadas a baja temperatura.

En estos procesos el material se deposita a partir de una serie de gases precursores que contienen los átomos que formarán el material depositado. La principal cualidad de esta técnica es que la energía necesaria para que los gases reaccionen y se deposite el material no se obtiene térmicamente, sino mediante la generación de un plasma. En este plasma se forman especies ionizadas altamente reactivas que se transfieren al sustrato y dan lugar a la reacción de formación del material a temperaturas muy bajas, incluso a temperatura ambiente.

Para el depósito de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ se pueden utilizar distintos gases precursores. Como fuente de Si se suele emplear SiH_4 , aunque existen otras posibilidades, como el SiCl_4 ³³ o compuestos orgánicos.³⁴ El N se obtiene a partir de NH_3 o N_2 y el O normalmente a partir de N_2O u O_2 .^{21,23,35}

El uso de precursores como el SiH_4 o el NH_3 , que contienen hidrógeno, tiene como resultado la incorporación de este elemento a las películas depositadas. La incorporación de hidrógeno y su influencia en la estabilidad térmica del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ se estudiarán con detalle en este trabajo.

Dentro del grupo de técnicas PECVD es interesante destacar la técnica de plasma remoto, RPECVD, en la cual el sustrato se sitúa fuera de la región del plasma, de modo que se reduce el daño debido al bombardeo iónico,^{3,36} y la técnica de resonancia ciclotrónica de electrones, ECR-PECVD.^{37,38,39} Esta última es la técnica empleada en este trabajo. En el siguiente apartado se describe con detalle y se explican las ventajas que ofrece.

- **Otras técnicas**

Las técnicas mencionadas anteriormente son las más habituales para la obtención de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ con una baja carga térmica del proceso. No obstante, existen trabajos en los que

se obtiene oxinitruro de silicio utilizando otras técnicas, como el depósito químico en fase de vapor asistido por haz de electrones, (EBCVD, *Electron Beam Chemical Vapor Deposition*),⁴⁰ implantación de iones NO^+ de baja energía,⁴¹ o ablación reactiva con láser.⁴²

1.4. LA TÉCNICA ECR-PECVD

1.4.1. PRINCIPIO DE OPERACIÓN DE LA TÉCNICA ECR-PECVD

En un reactor de resonancia ciclotrónica de electrones se aprovecha la posibilidad de establecer unas condiciones de resonancia entre los electrones del plasma, sometidos a un campo magnético estático, y un campo eléctrico de frecuencia adecuada, de modo que la potencia absorbida por los electrones es muy elevada.

Los electrones en presencia del campo magnético describen órbitas circulares con una frecuencia característica ω_{ce} (frecuencia ciclotrónica del electrón):⁴³

$$\omega_{ce} = \frac{eB}{m_e} \quad [1.1]$$

donde B es la intensidad del campo magnético aplicado. En general, si la velocidad de los electrones tiene una componente paralela al campo magnético, las órbitas serán helicoidales. Obsérvese que la frecuencia ciclotrónica es independiente de la energía de los electrones. El radio de la órbita es pequeño. Por ejemplo, para un electrón de 5 eV, con una frecuencia ω_{ce} de 2.45 GHz, el radio es aproximadamente de 0.085 mm.

Si se aplica simultáneamente un campo eléctrico, de frecuencia ω , perpendicular al campo magnético, se encuentra que la potencia media absorbida por los electrones del plasma viene dada por:⁴³

$$\langle P \rangle_{\text{abs}}(\vec{r}) = \frac{N_{0e}(\vec{r})e^2 v_e}{4m_e} \left(\frac{1}{v_e^2 + (\omega - \omega_{ce})^2} + \frac{1}{v_e^2 + (\omega + \omega_{ce})^2} \right) |\mathbf{E}(\vec{r})|^2 \quad [1.2]$$

donde $N_{0e}(\vec{r})$ es la densidad de electrones y v_e es la frecuencia efectiva de colisión de los electrones, que es proporcional a la presión del gas.

Dado que los iones del plasma tienen una masa mucho mayor que los electrones, la energía absorbida por los iones puede considerarse despreciable.

Para entender las ventajas del plasma de resonancia ciclotrónica, es conveniente comparar la potencia absorbida en este caso (ecuación 1.2), con la potencia absorbida si no

se aplica el campo magnético (ecuación 1.3a):⁴³

$$\langle P \rangle_{\text{abs}}(\vec{r}) = \frac{N_{0e}(\vec{r})e^2}{2m_e\nu_e} \left(\frac{\nu_e^2}{\nu_e^2 + \omega^2} \right) |\mathbf{E}(\vec{r})|^2 \quad [1.3a]$$

En esta situación, la potencia absorbida es máxima cuando la frecuencia de colisión de los electrones coincide con la frecuencia del campo eléctrico; $\nu_e = \omega$. Puesto que ν_e depende de la presión del gas, la absorción de potencia cuando solo se aplica un campo eléctrico es dependiente de la presión. Para presiones de trabajo bajas (por debajo de 100 mTorr), $\nu_e \ll \omega$ y la ecuación 1.3a se reduce a:

$$\langle P \rangle_{\text{abs}}(\vec{r}) = \frac{N_{0e}(\vec{r})e^2}{2m_e\nu_e} \left(\frac{\nu_e^2}{\omega^2} \right) |\mathbf{E}(\vec{r})|^2 \quad [1.3b]$$

de modo que para mantener la descarga se necesita una alta densidad de plasma o un campo eléctrico elevado.

Por el contrario, en el caso de que también se aplique un campo magnético, se encuentra que la potencia absorbida (ecuación 1.2) tiene un máximo muy pronunciado cuando se verifica la condición de resonancia $\omega = \omega_{ce}$, de modo que existe una alta absorción de potencia incluso si se utilizan campos eléctricos relativamente pequeños (10-100 V/cm). Además, esta condición es independiente de la presión.

En definitiva, la técnica ECR, gracias a la resonancia entre el campo magnético y la frecuencia de giro de los electrones, permite la obtención de plasmas a baja presión, con una gran eficiencia en la absorción de potencia.

La condición de resonancia puede entenderse intuitivamente si consideramos el caso de un campo eléctrico circularmente polarizado. En este caso, el vector campo eléctrico describe órbitas circulares en el mismo plano que los electrones. Si la frecuencia de la onda eléctrica coincide con la de giro de los electrones, el campo será paralelo a la velocidad de los electrones en todos los puntos de la órbita, produciéndose una fuerte aceleración de los electrones y por tanto una gran absorción de energía.

Normalmente se trabaja con campos eléctricos de microondas, con frecuencias de 2.45 GHz, que, de acuerdo con la ecuación 1.1, requieren campos magnéticos del orden de 870 Gauss. Los campos magnéticos se generan utilizando imanes permanentes o electroimanes.

Si la presión de trabajo aumenta, también lo hace la frecuencia efectiva de colisiones ν_e y la eficacia del proceso de absorción de energía como consecuencia de la resonancia ciclotrónica disminuye. De hecho, para valores de ν_e del orden de ω_{ce} , la potencia absorbida es esencialmente la misma que en el caso de no aplicarse campo magnético, ya que la transferencia de energía está dominada por procesos de colisión. Este resultado limita la máxima presión práctica para un reactor ECR. En general, para una temperatura de 300 K, la técnica ECR no es útil para presiones superiores a 3 Torr.⁴³

En la práctica resulta imposible mantener un campo magnético perfectamente uniforme en una región grande del espacio. Debido a ello, la condición de resonancia solo se cumple en una pequeña zona, llamada *zona o capa ECR*, típicamente con un espesor inferior a 1 mm. No obstante, un electrón puede llevar a cabo un número grande de oscilaciones en esta delgada capa, de modo que se genera un número de electrones de alta energía suficiente para mantener la descarga.

Por otra parte, esta falta de uniformidad del campo magnético está relacionada con la transferencia de iones desde la zona del plasma al sustrato. Este es un aspecto importante en un reactor ECR, ya que los sustratos se sitúan fuera de la región donde se origina el plasma, de modo que se reduce el daño debido al bombardeo iónico.

El campo magnético generado es divergente; su intensidad es máxima en la zona ECR y disminuye a medida que nos acercamos al sustrato. Como consecuencia de la interacción entre el momento magnético del electrón y el campo magnético aplicado, se encuentra que un electrón en presencia de un campo magnético con un gradiente espacial, se ve acelerado hacia la zona donde el campo es menos intenso. Así, en presencia del campo magnético divergente, los electrones se ven arrastrados hacia el sustrato, creando una diferencia de potencial ϕ entre la zona del plasma y el sustrato dada aproximadamente por:⁴⁴

$$\phi = -\frac{W_0}{e} \left(1 - \frac{B}{B_0} \right) \quad [1.4]$$

donde W_0 y B_0 son la energía y la intensidad del campo magnético en la zona del plasma, respectivamente, y B es el campo en la posición del sustrato.

Esta diferencia de potencial es responsable de la transferencia de iones al sustrato. La energía con que los iones así acelerados alcanzan el sustrato es del orden de 10 a 15 eV.⁴⁴

En la figura 1.1 se muestra esquemáticamente la trayectoria de un electrón sometido simultáneamente a un campo magnético y un campo eléctrico resonante. En el esquema se han distinguido dos zonas. En la primera, (zona ECR), se ha considerado un campo magnético uniforme y se muestra la absorción de energía por parte del electrón. En la segunda zona se muestra la aceleración del electrón como consecuencia del campo magnético divergente.

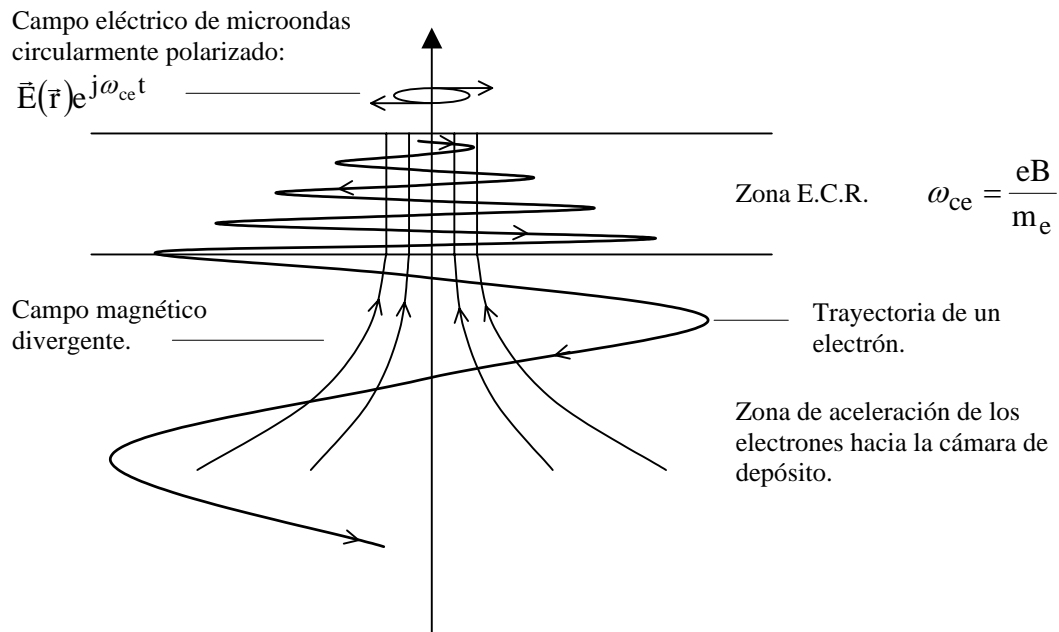


Figura 1.1. Trayectoria de un electrón en presencia de un campo eléctrico de microondas resonante y un campo magnético divergente.

1.4.2. V ENTAJAS DE LA TÉCNICA ECR

Una vez explicados los principios de operación de la técnica ECR, encontramos que ofrece unas características muy ventajosas para su utilización en la industria microelectrónica:

- Como cualquier técnica asistida por plasma, permite el depósito de películas dieléctricas a baja temperatura, satisfaciendo las necesidades de la tecnología ULSI.
- Es una técnica sencilla y muy fácil de integrar dentro de un proceso de fabricación industrial de un dispositivo.
- No requiere la presencia de cátodo, ya que los electrones altamente energéticos los suministra la zona ECR donde se produce la resonancia. Esta característica resulta muy atractiva en aplicaciones en que se utilicen gases corrosivos.
- Al igual que en el caso de la técnica RPECVD, los sustratos se colocan fuera de la región del plasma, disminuyéndose el posible dañado debido al bombardeo iónico.⁴⁵
- Por último, la técnica ECR permite suministrar una gran cantidad de energía a los electrones presentes en el plasma, con lo cual se consigue una activación muy eficiente de los gases precursores.^{46,47} Gracias a esta eficiencia, se puede utilizar N_2 en vez de NH_3 como fuente de átomos de N, sin necesidad de utilizar flujos de N_2 muy elevados en comparación con otros gases precursores, de modo que se facilita el control del proceso.⁴⁸ El uso del N_2 es ventajoso debido a que no contiene H, con lo cual permite reducir la incorporación de este elemento al $SiO_xN_yH_z$. Además es un gas que no requiere medidas de seguridad y que se bombea fácilmente en un sistema de vacío.²⁶

Todas estas ventajas, así como la versatilidad de la técnica, que puede adaptarse a distintas aplicaciones, nos han impulsado a utilizarla para el depósito de $SiO_xN_yH_z$ en este trabajo.

1.5. LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS RÁPIDOS (RTA)

A pesar de que las técnicas de PECVD permiten la obtención de películas dieléctricas a baja temperatura, la calidad de estos dieléctricos suele ser inferior a la de los obtenidos térmicamente. Una alternativa para mejorar las propiedades del material es someterlo a tratamientos térmicos rápidos o recocidos (RTA), posteriores al depósito.^{26,38} Estos tratamientos permiten someter a las películas a elevadas temperaturas, capaces de inducir cambios estructurales, durante periodos de tiempo cortos, manteniendo una carga térmica del proceso pequeña.

En anteriores trabajos^{49,50} este grupo ha encontrado que el efecto de los procesos de RTA en $SiN_x:H$ depositado mediante ECR-PECVD depende fuertemente de la

composición del material, al producirse reacciones que involucran distintos tipos de enlaces, (Si-H, N-H, Si-N, Si-Si) y la liberación de H₂ o NH₃. También se ha encontrado que las temperaturas óptimas de recocido desde el punto de vista eléctrico son del orden de 600°C, produciéndose una degradación de las propiedades para temperaturas superiores.^{51,52}

En este trabajo se estudiará con detalle el efecto de los procesos de RTA en las películas de SiO_xN_yH_z para todo el rango de composiciones desde nitruro de silicio hasta óxido de silicio.

1.6. REFERENCIAS

- ¹E. H. Nicollian, J. R. Brews. "MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology", John Wiley & Sons (1982).
- ²T. Yasuda, Y. Ma, S. Habermehl, G. Lucovsky. Appl. Phys. Lett. **60**, 434 (1992).
- ³Y. Ma, G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 2504 (1994).
- ⁴L. Manchanda, G. R. Weber, Y. O. Kim, L. C. Feldman, N. Moryia, B. E. Weir, R. C. Kistler, M. L. Green, D. Brasen. Microelectronic Eng. **22**, 69 (1993).
- ⁵X. Guo, T. P. Ma, IEEE Electron Device Lett. **19**, 207 (1998).
- ⁶J. Cable, R. A. Mann, C. S. Woo. IEEE Trans. Electron Device Lett. **12**, 128 (1991).
- ⁷Z. J. Ma, J. C. Chen, Z. H. Liu, J. T. Krick, Y. C. Cheng, H. Hu, P. K. Ko. IEEE Electron Device Lett. **15**, 109 (1994).
- ⁸W. Ting, G. Q. Lo, J. Ahn, T. Y. Chu, D. L. Kwong, IEEE Electron Device Lett. **EDL-12**, 416 (1991).
- ⁹H. Fukuda, M. Yasuda, T. Iwabuchi, S. Ohno. IEEE Electron Device Lett. **12**, 578 (1991).
- ¹⁰E. C. Carr, R. A. Buhrman. Appl. Phys. Lett. **63**, 54 (1993).
- ¹¹T. Arakawa, R. Matsumoto, A. Kita. Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1491 (1996).
- ¹²Y. Ma, T. Yasuda, G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 1533 (1993).
- ¹³Y. Ma, J. L. Lee, M. S. Carroll, K. H. Lee. IEEE Electron Device Lett. **21**, 316 (2000).
- ¹⁴P. V. Bulkin, P. L. Swart, B. M. Lacquet. J. Non-Crystalline Solids **187**, 484 (1995).
- ¹⁵S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph. J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 2088 (1997).
- ¹⁶D. E. Bossi, J. M. Hammer, J. M. Shaw, Appl. Opt. **26**, 609 (1987).
- ¹⁷T. Storgaard-Larsen, O. Leitsiko. J. Electrochem. Soc. **144**, 1505 (1997).
- ¹⁸A. D. Wilson. Solar Energy Mater. **10**, 9 (1984).
- ¹⁹F. Galliard, P. Schiavone, P. Brault. J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 2777 (1997).
- ²⁰M. Serenyi, H. U. Habermeyer, Appl. Opt. **26**, 845 (1987).
- ²¹W. A. P. Claassen, H. A. J. Th. v. d. Pol, A. H. Goemans, A. E. T. Kuiper. J.

Electrochem. Soc. **133**, 1458 (1986).

²²J. –H. Kim, J. –S. Yu, J. –C. Ku, C. –K. Ryu, S. –J. Oh, S. –B. Kim, J. –W. Kim, J. –M. Hwang, S. –Y. Lee. J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 1401 (2000).

²³C. M. M. Denisse, K. Z. Troost, J. B. Oude Elferink, F. H. P. M. Habraken, W. F. van der Weg, M. Hendriks. J. Appl. Phys. **60**, 2536 (1986).

²⁴A. Sassella, A. Borghesi, S. Rojas, L. Zanotti. J. De Physique IV **C5**, 843 (1995).

²⁵D. M. Brown, P. V. Gray, F. K. Heumann, H. R. Philipp, E. A. Taft. J. Electrochem. Soc. **115**, 311 (1968).

²⁶S. V. Hattangady, H. Niimi, G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 3017 (1996).

²⁷M. M. Moslehi, R. A. Chapman, M. Wong, A. Paranjpe, H. N. Najm, J. Kuehne, R. L. Yeakley, C. J. Davis. IEEE Trans. Electron Devices **39**, 4 (1992).

²⁸H. T. Tang, W. N. Lennard, C. S. Zhang, K. Griffiths, B. Li, L. C. Feldman, M. L. Green. J. Appl. Phys. **80**, 1816 (1996).

²⁹I. J. R. Baumvol, F. C. Stedile, J. –J. Ganem, I. Trimaille, S. Rigo. Appl. Phys. Lett. **70**, 2007 (1997).

³⁰Richard B. Fair. Rapid thermal processing. Science and technology. Academic press, Inc. (1993).

³¹L. Pinard, J. M. Mackowski. Appl. Opt. **36**, 5451 (1997).

³²M. F. Lambrinos, R. Valizadeh, J. S. Colligon. J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 589 (1998).

³³O. Sánchez, M. A. Aguilar, C. Falcony, J. M. Martínez-Duart, J. M. Albella. J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 2088 (1996).

³⁴R. González-Luna, M. T. Rodrigo, C. Jiménez, J. M. Martínez-Duart. Thin Solid Films **317**, 347 (1998).

³⁵L. –N. He, T. Inokuma, S. Hasegawa. Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1503 (1996).

³⁶M. Hernández Vélez, O. Sánchez Garrido, F. Fernández Gutiérrez, C. Falcony, J. M. Martínez-Duart. J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 1087 (1998).

³⁷P. V. Bulkin, P. L. Swart, B. M. Lacquet. J. Non-Crystalline Solids **187**, 484 (1995).

³⁸D. Landheer, Y. Tao, J. E. Hulse, T. Quance, D. –X. Xu. J. Electrochem. Soc. **143**, 1681 (1996).

³⁹M. J. Hernández, J. Garrido, J. Martínez, J. Piqueras. Semicond. Sci. Technol. **12**, 927 (1997).

⁴⁰B. –R. Zhang, Z. Yu, G. J. Collins, T. Hwang, W. H. Ritchie. J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 176 (1989).

⁴¹J. A. Diniz, P. J. Tatsch, M. A. A. Pudenzi. Appl. Phys. Lett. **69**, 2214 (1996).

⁴²K. Maruyama, Y. Aoki, M. Matsumoto, Y. Hiroshima, H. Ohta. Appl. Surf. Sci. **96-98**, 764 (1996).

⁴³J. Asmussen. J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 883, (1989).

⁴⁴K. K. Schuegraf. Handbook of thin-film deposition processes and techniques. Principles, methods, equipment and applications. Noyes Publications (1988).

⁴⁵T. T. Chau, S. R. Mejia, K. C. Kao. J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 2170 (1992).

- ⁴⁶P. K. Shufflebotham, D. J. Thomson, H. C. Card. *J. Appl. Phys.* **64**, 4398, (1988).
- ⁴⁷A. Popov. *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 894 (1989).
- ⁴⁸A. del Prado, I. Mártil, M. Fernández, G. González-Díaz. *Thin Solid Films* **343-344**, 437 (1999).
- ⁴⁹F. L. Martínez, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, W. Bohne, W. Fuhs, J. Röhrich, B. Selle, I. Sieber. *Phys. Rev. B* **63**, 245320 (2001).
- ⁵⁰F. L. Martínez, A. del Prado, I. Mártil, D. Bravo, F. J. López. *J. Appl. Phys.* **88**, 2149 (2000).
- ⁵¹F. L. Martínez, E. San Andrés, A. del Prado, D. Bravo, F. J. López. *J. Appl. Phys.* **90**, 1573 (2001).
- ⁵²F. L. Martínez, A. del Prado, I. Mártil, G. González Díaz, K. Kliefoth, W. Füssel. *Semicond. Sci. Technol.* **16**, 534 (2001).

CAPÍTULO II

MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1. I NTRODUCCIÓN

A lo largo de este capítulo se estudiarán los métodos experimentales utilizados en el trabajo, tanto para el depósito de las muestras de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, como para su caracterización.

En primer lugar se describirá con detalle el sistema de depósito empleado, la preparación de los sustratos y el equipo de RTA utilizado, así como los distintos tratamientos térmicos a los que han sido sometidas las muestras.

En el siguiente apartado nos concentraremos en las técnicas de medida de composición. Debe tenerse en cuenta que la medida de la composición de un material ternario (cuaternario si se considera el H), como es el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, resulta más complicada que en el caso de materiales binarios, como pueden ser el SiO_x o el SiN_x . Además, encontramos la dificultad añadida de que el H no puede detectarse con algunas de las técnicas más habituales. Debido a la importancia de controlar la composición en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, ya que esta determina sus propiedades, en este trabajo se ha dedicado un especial esfuerzo a la medida de la composición. Se han utilizado cuatro técnicas diferentes y se han contrastado los resultados obtenidos con cada una de ellas. Las técnicas empleadas son:

- Espectroscopia de electrones Auger (AES, *Auger Electron Spectroscopy*).
- Análisis de dispersión de energía de rayos X (EDX, *Energy Dispersive X-Ray analysis*).
- Espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS, *Rutherford Backscattering Spectrometry*).
- Análisis de detección de dispersión elástica con iones pesados (HI-ERDA, *Heavy Ion*

Elastic Recoil Detection Analysis).

En el tercer apartado de este capítulo se explicará el fundamento de cada técnica y se discutirán sus limitaciones y sus ventajas.

A continuación se describirán las técnicas de caracterización óptica empleadas:

- Espectroscopia de transformada de Fourier de infrarrojos (FTIR, *Fourier Transform Infra Red spectroscopy*).
- Elipsometría.

El quinto apartado se dedicará a la técnica de resonancia paramagnética electrónica (EPR, *Electron Paramagnetic Resonance*), utilizada para determinar la densidad de defectos paramagnéticos.

Por último se estudiarán las técnicas de caracterización eléctrica:

- Medidas de potencial superficial fotoinducido (SPV, *Surface Photo-Voltage*).
- Medidas de capacidad frente a tensión de puerta, (características C-V).

2.2. D EPÓSITO Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LAS MUESTRAS DE $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$

2.2.1. S ISTEMA DE DEPÓSITO EMPLEADO

La figura 2.1 muestra un esquema del sistema de depósito utilizado. Los elementos más importantes son los siguientes:

Fuente generadora del plasma

Se ha utilizado una fuente comercial, modelo AX4500, de la firma Astex para generar el plasma. La fuente consta de una campana de cuarzo en la cual se introduce el gas a partir del que se originará el plasma. La campana es desmontable para facilitar la limpieza de material depositado y para permitir su sustitución, que resulta necesaria periódicamente debido al desgaste provocado por el bombardeo de los iones del plasma.

El campo eléctrico se obtiene mediante un generador de microondas, modelo S-250, también de Astex, que opera a la frecuencia estándar de 2.45 GHz. La potencia es regulable (precisión del 0.5%) hasta un máximo de 250 W. El acoplamiento del campo de microondas a la fuente se lleva a cabo a través de un cable coaxial con un conector que tiene dos *stubs* para minimizar la potencia reflejada por el plasma.

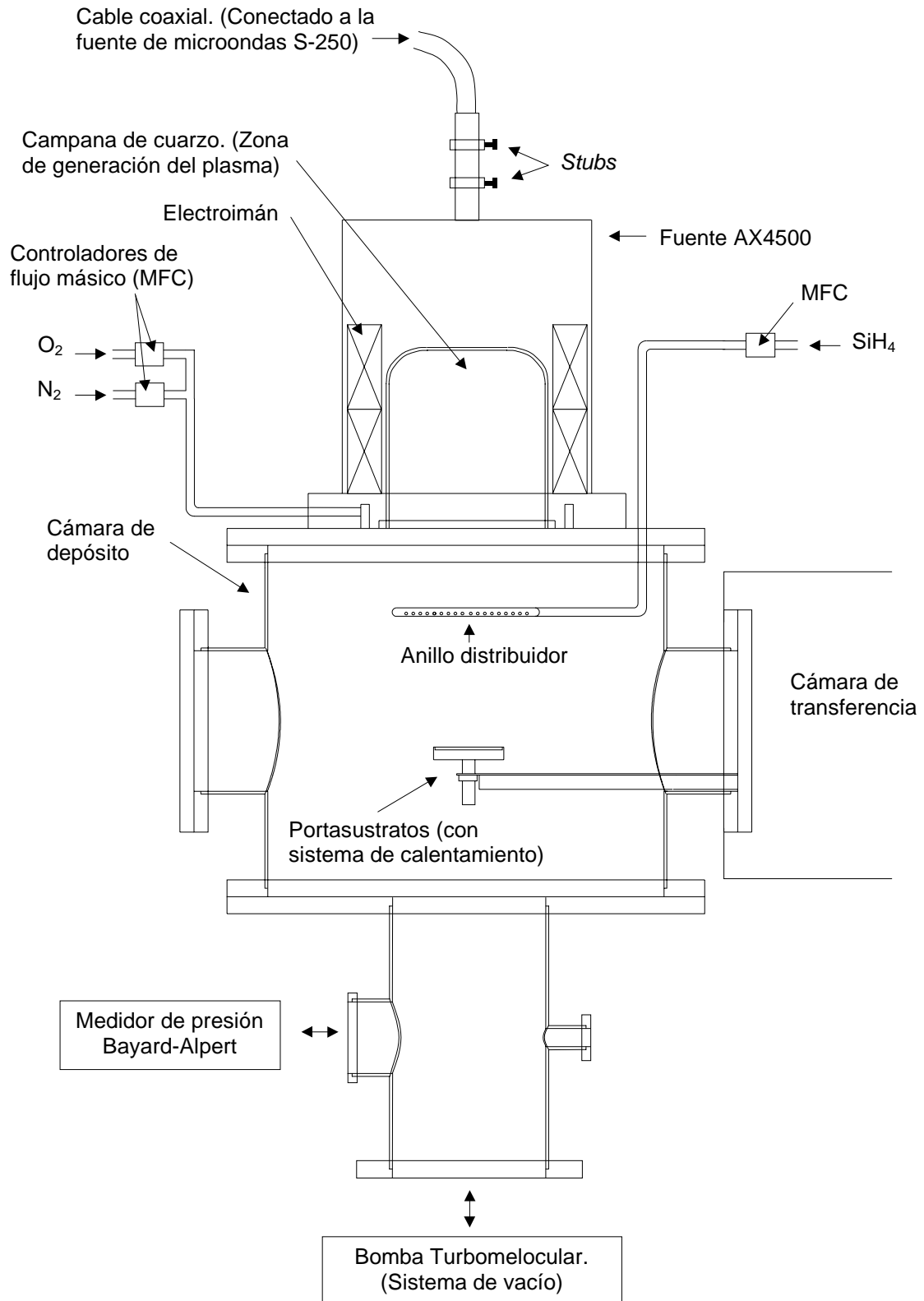


Figura 2.1. Esquema del sistema de depósito utilizado.

El campo magnético se genera mediante un electroimán alimentado por una fuente variable, de modo que la intensidad del campo puede controlarse. Debido a que el campo magnético no es uniforme, la condición de resonancia se verifica únicamente en una región del espacio (capa ECR), como se explicó en la introducción. La posición de la capa ECR depende de la intensidad de corriente suministrada al electroimán. Para un determinado flujo de gases la corriente se ajusta junto con la posición de los *stubs* para obtener la mínima potencia reflejada.

Cámara de depósito

La cámara de depósito fue diseñada por nuestro grupo de investigación¹ y construida por la compañía Telstar. La cámara es cilíndrica y de acero no magnético tipo 306. La altura y el diámetro de la cámara se escogieron teniendo en cuenta las características de la fuente generadora de plasma. La altura es de 25 cm, suficiente para que el sustrato se sitúe lo bastante alejado de la zona ECR, donde se concentra una elevada densidad de partículas cargadas de alta energía. El diámetro interior es de 28 cm. Este diámetro es grande en comparación con el del portasustratos (6.2 cm), para evitar interacciones entre las líneas de campo magnético y las paredes de la cámara cerca de la zona de depósito y para mejorar la uniformidad del proceso.

La fuente del plasma se sitúa en la parte superior de la cámara, con una pieza de adaptación, de modo que el eje de la fuente coincide con el de la cámara de depósito. En la parte central de la cámara hay dos bocas de unos 10 cm de diámetro situadas una frente a la otra. La tapa de una de las bocas tiene acoplado un brazo con el portasustratos y se utiliza para introducir y sacar las muestras. Esta boca se abre a una cámara estanca de transferencia de metacrilato. Esta cámara se utiliza para llevar a cabo los últimos pasos de la limpieza de los sustratos en un ambiente controlado de N₂ para evitar la oxidación de la superficie del silicio. Además, al abrirse la cámara, esta se llena de N₂, evitando la exposición a la humedad del aire, lo cual reduce la contaminación y el tiempo necesario para alcanzar el vacío requerido.

En la parte inferior, a través de otra pieza de adaptación, se sitúa una bomba turbomolecular. (El sistema de vacío se describe más adelante). Además existen dos bocas normalizadas para permitir la utilización de distintos medidores de presión. En este trabajo se ha utilizado un medidor de ionización tipo Bayard-Alpert.

Portasustratos y sistema calefactor

Tal y como se indica en la figura 2.1, el portasustratos está unido a la tapa de una de las bocas de la cámara de depósito. La longitud del brazo está calculada para que el centro del portasustratos coincida con el eje de la cámara de depósito. De esta forma se consigue una simetría radial en los depósitos. El diámetro del portasustratos es de 6.2 cm, lo cual permite la utilización de obleas de 2 pulgadas (5.08 cm).

El portasustratos tiene distintas piezas para albergar el sistema de calefacción y control de la temperatura. Como elemento calefactor se utiliza un hilo de Termocoax enrollado, situado entre dos piezas de acero inoxidable. La temperatura se mide con una resistencia de platino situada aproximadamente en el centro del portasustratos. Para el control de la temperatura se utiliza un microcontrolador PID, modelo CAL 9900 de CAL Controls Ltd., que permite establecer la temperatura con un margen de error de $\pm 5^\circ\text{C}$. Los cables para la alimentación del hilo de Termocoax y para la medida y control de la temperatura atraviesan la tapa mediante cuatro pasamuros cerámicos marca Balzers.

Aunque el sistema calefactor permite alcanzar y controlar temperaturas superiores, en este trabajo no se han superado los 200°C , ya que solo estamos interesados en el depósito a baja temperatura.

El portasustratos está aislado de las paredes de la cámara de depósito mediante una pieza cerámica, de modo que el sustrato se mantenga a la autopolarización que adquiere en el plasma.

Sistema de vacío

El sistema de vacío está constituido por una bomba turbomolecular especial para trabajar con gases corrosivos, modelo TPH 330, con una velocidad de bombeo de 240 l/s, apoyada por una bomba rotatoria de dos etapas modelo Duo 030A, con una velocidad de bombeo de $34\text{ m}^3/\text{h}$. El sistema completo y la electrónica de control necesaria fueron adquiridos de la firma Balzers.

La bomba turbomolecular encaja en la parte inferior de la cámara de depósito y a su entrada hay colocada una rejilla de protección para evitar que caigan partículas a su interior.

La presión que habitualmente alcanza el sistema completo antes de iniciar un depósito, incluyendo las líneas de gases, es del orden de 4×10^{-7} mbar.

La presión de trabajo durante el depósito (P) está determinada por la velocidad de bombeo (S) y el flujo total de gases (Φ), a través de la relación:²

$$S = \frac{\Phi}{P} \quad [2.1]$$

Al ser constante la velocidad de bombeo, la presión de trabajo puede ajustarse controlando el flujo de gases precursores.

Como se explica posteriormente, en esta tesis se ha trabajado siempre con un flujo total de gases fijo: $\Phi = 10.5$ mln/min (mililitros en condiciones normales por minuto). Teniendo en cuenta la ecuación 2.1, y suponiendo la máxima velocidad de bombeo para la bomba turbomolecular, la presión de trabajo sería de 7.4×10^{-4} mbar. Esta presión es tres órdenes de magnitud superior a la presión alcanzada antes del depósito, lo cual garantiza una contaminación por posibles impurezas residuales en la cámara despreciable. En la práctica, la velocidad de bombeo se ve reducida por la presencia de la rejilla de protección. Medidas de presión realizadas durante el depósito permitieron estimar que la velocidad de bombeo práctica era del orden de 200 l/s y la presión de trabajo aproximadamente 9×10^{-4} mbar.

Líneas y sistema de control de gases

Los gases precursores utilizados en este trabajo han sido N_2 (grado de pureza 5.5), O_2 (grado de pureza 5.0) y SiH_4 (grado de pureza 3.7). Es muy importante controlar de forma precisa el flujo de cada uno de estos gases ya que, como veremos más adelante, la composición del $SiO_xN_yH_z$ y sus propiedades están determinadas principalmente por la relación de flujos de los gases precursores durante el depósito.

Para ello se han utilizado controladores de flujo másico fabricados y calibrados por Bronkhorst Hi-Tec. El flujo del gas se regula mediante una válvula cuya apertura se controla mediante la fuerza magnética ejercida por un solenoide. La apertura de la válvula es proporcional a la señal de referencia enviada al controlador. Para una tensión de 0 V la válvula está cerrada y para una tensión de 5 V la válvula está totalmente abierta. Los tres controladores utilizados están calibrados para permitir un flujo determinado cuando la válvula está abierta al 100%. Este flujo es de 20 mln/min, 40 mln/min y 60 mln/min para los controladores de SiH_4 , N_2 y O_2 , respectivamente. Ajustando la señal de control entre 0 V y 5 V se consigue el flujo deseado, que será la fracción correspondiente del flujo

máximo. Además de la señal de control, la electrónica interna de los controladores de flujo requiere unas tensiones de polarización de +15 V y -15 V con respecto al nivel común de referencia.

La fuente de alimentación de los controladores de flujo de que disponía el grupo al iniciarse esta tesis solo permite el uso simultáneo de dos controladores. Debido a que el depósito de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ requiere el uso simultáneo de las tres líneas de gases, fue necesario construir una nueva fuente.

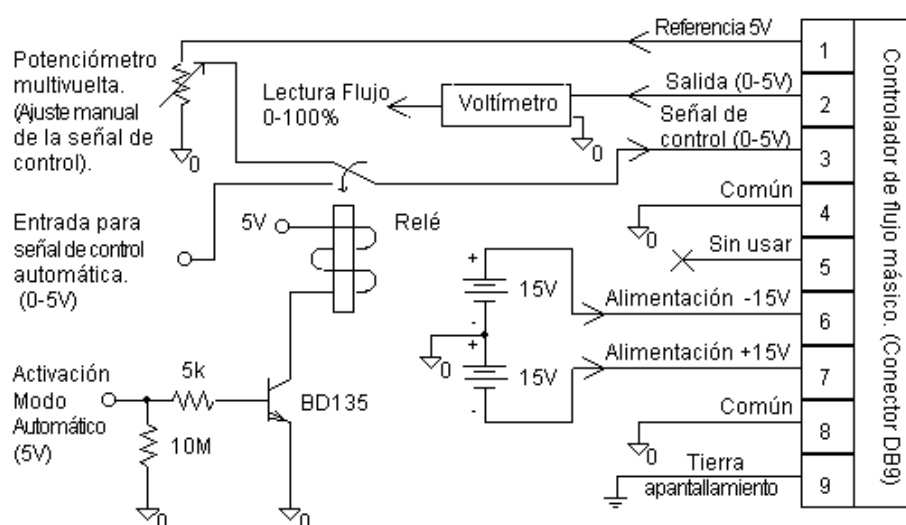


Figura 2.2. Esquema de la fuente de alimentación de los controladores de flujo.

Esta fuente se diseñó con capacidad para alimentar hasta cuatro controladores de flujo. Además se incluyó la posibilidad de establecer la señal de control de forma manual o automática. El control automático es de especial interés para la obtención de capas de índice de refracción gradual, para lo cual es necesario modificar los flujos de los gases a lo largo del proceso. En este trabajo, no obstante, en todos los depósitos se mantuvo constante el flujo y la opción de control automático no se utilizó.

La figura 2.2 muestra el esquema eléctrico de la fuente que se construyó. (Por claridad, en la figura sólo se representa un controlador).

Las tensiones de alimentación del controlador y el nivel común de referencia se fijaron utilizando una fuente de tensión de doble polaridad comercial, (Meanwell T 50C). El propio controlador envía una señal de referencia de 5 V. El ajuste manual de la señal de control se lleva a cabo mediante un potenciómetro multivuelta de panel, que actúa como divisor de tensión de la señal de referencia. Además, el controlador envía una señal de salida (de 0 a 5 V) que indica la apertura de la válvula y por tanto el flujo de gas que circula. Esta señal se lee en un voltímetro ajustado para que muestre una lectura entre 0 y 100 cuando su entrada varía entre 0 y 5V. De esta forma la lectura del voltímetro indica directamente el porcentaje de apertura del controlador.

El control automático se activa mediante una señal de 5 V que activa un relé, gracias a un transistor que pasa de corte a saturación.

Este sistema de control de flujo de gases garantiza la reproducibilidad de los depósitos en cuanto a la influencia de los flujos de los gases precursores.

Tal y como se muestra en el esquema de la figura 2.1, el O₂ y el N₂ se mezclan en la tubería una vez superados los controladores de flujo y se introducen en la cámara del plasma. El SiH₄, por el contrario, se introduce directamente en la cámara de depósito a través de un anillo distribuidor, concéntrico con respecto al portasustratos.

La figura 2.3 es una fotografía del sistema de depósito utilizado.

2.2.2. P REPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS

Se ha trabajado con tres tipos de sustratos:

- Silicio tipo p, de alta resistividad (alrededor de 80 Ωcm) y orientación (111), pulido por ambas caras. Estos sustratos se han utilizado para las medidas de caracterización óptica (FTIR y elipsometría), composición (HI-ERDA, RBS, EDX y AES) y EPR.
- Silicio tipo n, de baja resistividad (4.6 Ωcm – 5 Ωcm) y orientación (100), pulido por una sola cara. Estos sustratos se han utilizado para la fabricación de estructuras MIS y para la caracterización eléctrica. También se han realizado medidas de elipsometría sobre algunas de estas muestras. La elección de la orientación (100) se debe a que presenta la mínima densidad de estados en la intercara con el aislante.³
- Carbón vítreo. Estos sustratos se han utilizado exclusivamente para las medidas de RBS y EDX, ya que cuando se utilizan sustratos de Si resulta difícil distinguir la



Figura 2.3. Fotografía del sistema de depósito utilizado.

señal del sustrato y la de la película depositada.

Limpieza de los sustratos

Los pasos de limpieza a los que fueron sometidos los sustratos de silicio fueron los siguientes:

1. Desengrasado mediante inmersión en disolventes orgánicos; primero acetona y después metanol, durante varios minutos.
2. Secado con N_2 .
3. Inmersión en una disolución $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:2:5) durante 10 minutos. Este paso es una simplificación de la limpieza RCA estándar que, además del proceso

indicado (SC1, *Standard Clean 1*), incluye un segundo paso de limpieza, (SC2, *Standard Clean 2*), consistente en la inmersión en una disolución caliente (75 °C - 80 °C) de H_2O_2 y HCl en agua.⁴ El primer paso sirve para eliminar contaminantes orgánicos y partículas. El segundo paso está diseñado para eliminar restos de contaminantes metálicos que hayan quedado después del primer paso. En trabajos anteriores¹ se comprobó que la eliminación de este segundo paso no altera las propiedades de las películas de nitruro de silicio y óxido de silicio depositadas.

4. Aclarado en agua desionizada, para eliminar restos de la limpieza RCA.
5. Inmersión en una disolución $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (1:10), durante 15 s, para eliminar el óxido nativo que se forma en la superficie del silicio.
6. Aclarado en agua desionizada y secado en N_2 .

Los dos últimos pasos se llevan a cabo en la cámara estanca de transferencia en ambiente de N_2 , justo antes de introducir el sustrato en la cámara de depósito.

Existen procesos de limpieza y preparación de la superficie del silicio mucho más complejos en los que se incluyen pasos como el crecimiento de un óxido térmico mártir que es eliminado posteriormente mediante ataque químico (disolución $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$).⁵ Una preparación tan cuidadosa de la superficie es de especial interés en el caso del crecimiento de óxidos u oxinitruros ultra delgados (espesores del orden de decenas de Å). En nuestro caso trabajaremos con espesores superiores (del orden de 500 Å – 1000 Å) y para los objetivos de esta tesis el proceso de limpieza utilizado, basado en anteriores trabajos sobre $\text{SiN}_x:\text{H}$ y SiO_x ,^{1,6} es suficiente.

La limpieza de los sustratos de carbón vítreo consistió únicamente en los pasos de desengrasado, aclarado en agua y secado con N_2 .

La limpieza de los sustratos, así como el depósito del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ se llevó a cabo en una sala limpia clase 10.000.

2.2.3. CONDICIONES DE DEPÓSITO

De acuerdo con la descripción del sistema de depósito, existen distintas variables que pueden ajustarse durante el proceso:

- Potencia incidente de microondas.
- Temperatura del sustrato.
- Relación de flujos de los distintos gases.
- Flujo total de los gases (o presión total).
- Intensidad del campo magnético (corriente del electroimán).

Indudablemente, el parámetro de depósito que mayor influencia va a tener en las propiedades de las películas obtenidas es la relación de flujos de los gases precursores, ya que determinará esencialmente la composición del material. En los trabajos realizados por este mismo grupo sobre $\text{SiN}_x\text{:H}$ se llegó a la conclusión de que la relación de flujos N_2/SiH_4 durante el depósito determina la composición. Así, para valores bajos de este parámetro (presión parcial de SiH_4 relativamente alta) se obtienen muestras ricas en Si, mientras que para valores altos de la relación (presión parcial de SiH_4 baja) se obtienen muestras ricas en N.^{7,8}

De acuerdo con estos resultados, es muy razonable definir un parámetro que determine la presión parcial relativa de SiH_4 . Definimos el parámetro R como el cociente del flujo total de N_2 y O_2 entre el flujo de SiH_4 :

$$R = \frac{\phi(\text{O}_2) + \phi(\text{N}_2)}{\phi(\text{SiH}_4)} \quad [2.2]$$

Lógicamente, un segundo parámetro importante será la relación entre los flujos de O_2 y N_2 (parámetro R') ya que, en principio, dicha relación determinará si la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ es cercana al nitruro o al óxido:

$$R' = \frac{\phi(\text{O}_2)}{\phi(\text{N}_2)} \quad [2.3]$$

Se trabajó con distintos valores del parámetro R y para cada uno de ellos se tomaron distintos valores de R' para cubrir todo el rango de composiciones posible.

En el capítulo tercero veremos que existe un parámetro de depósito más significativo

que R' , que es el cociente entre el flujo de O_2 y el flujo de SiH_4 :

$$Q = \frac{\phi(O_2)}{\phi(SiH_4)} \quad [2.4]$$

Aunque en los primeros depósitos se utilizó el valor de R' como parámetro característico, cuando se estableció que Q era el parámetro determinante se utilizó siempre este parámetro en vez de R' . Por esta razón, a lo largo del trabajo, cuando se indiquen las condiciones de depósito utilizaremos directamente los parámetros R y Q , en vez de R' , que quizá sería más intuitivo.

En cuanto a la potencia de microondas, la presión total y la temperatura de depósito, debido al amplio rango de composiciones posibles, llevar a cabo un estudio detallado de la influencia de cada uno de estos parámetros en función de la composición requeriría un número de muestras demasiado elevado. Por otra parte, cuando se comenzó esta tesis, el grupo de trabajo ya tenía experiencia con el sistema de depósito y, de hecho, ya se había realizado un estudio de este tipo para el $SiN_x:H$ y el SiO_x .¹ Basándonos en estos resultados, escogimos para esta tesis fijar la potencia en 100 W para todos los depósitos y el flujo total de gases en 10.5 mln/min, que corresponde a una presión aproximada de 9×10^{-4} mbar. Estas condiciones resultan en una activación eficiente de los gases y en la obtención de depósitos con buenas características de uniformidad y calidad.

En cuanto a la temperatura de depósito, puesto que este parámetro sí puede influenciar de forma más significativa la calidad de las películas, se seleccionaron varias muestras de composiciones representativas y para cada una de ellas se realizaron depósitos a temperatura variable, desde temperatura ambiente, sin calentar intencionadamente el sustrato, (aproximadamente 50 °C, debido al efecto del plasma), hasta 200 °C, siempre manteniéndolos en un rango de temperaturas bajas.

La corriente del electroimán que genera el campo magnético, como ya se comentó en el apartado 2.2.1, se ajustó en cada depósito para minimizar la potencia reflejada. El margen de variación de este parámetro es desde 17.4 A, para los valores más altos de R ($R = 10.7$), hasta 18 A, para los valores más bajos ($R = 0.88$).

La presión previa a los depósitos normalmente es del orden de 4×10^{-7} mbar. No obstante, en algunas ocasiones en que la posible incorporación de contaminantes no era crítica se ha trabajado con presiones previas de hasta 1×10^{-6} mbar.

La tabla II.1 muestra un resumen de las condiciones de depósito utilizadas.

PARÁMETRO	VALOR		
Relación de flujos de gases	Serie	$R = \frac{\text{O}_2 + \text{N}_2}{\text{SiH}_4}$	$Q = \frac{\text{O}_2}{\text{SiH}_4}$
	R088	0.88	0.13 – 0.79
	R16	1.6	0 – 1.6
	R50	5.0	0 – 5.0
	R91	9.1	0 – 4.5
	Q08	0.88 – 10.7	0.8
Presión previa al depósito	4×10^{-7} mbar – 1×10^{-6} mbar		
Flujo total de gases	10.48 mln/min – 10.52 mln/min		
Presión durante el depósito	$\approx 9 \times 10^{-4}$ mbar (0.7 mTorr)		
Potencia de microondas	100 W		
Temperatura de depósito	50 °C – 200 °C		
Corriente del electroimán. (Intensidad de campo magnético)	17.4 A – 18 A		

Tabla II.1. Resumen de las condiciones de depósito utilizadas.

El espesor de las muestras depende del tipo de caracterización que se vaya a llevar a cabo. Normalmente se ha trabajado con espesores en torno a 500 Å y 1000 Å para la caracterización eléctrica y en torno a 1000 Å y 3000 Å para las medidas de composición y de caracterización óptica.

2.2.4. F ABRICACIÓN DE ESTRUCTURAS METAL – AISLANTE – SEMICONDUCTOR (MIS, METAL – INSULATOR – SEMICONDUCTOR)

Las estructuras MIS se fabricaron para la caracterización eléctrica de las películas de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ y como posible aplicación del material estudiado. Todo lo descrito anteriormente es aplicable a la fabricación de estructuras MIS, teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- Los sustratos empleados son siempre de baja resistividad.

- La temperatura del sustrato durante el depósito siempre es de 200 °C. Como veremos más adelante, a esta temperatura se consigue la mejor calidad de las películas.
- Antes de la introducción del sustrato en la cámara de depósito, se realiza un plasma de N₂ de limpieza, durante 30 minutos. Este paso resulta crítico para el funcionamiento de la estructura MIS.¹
- Los electrodos se depositan por evaporación de aluminio. El electrodo trasero es continuo, mientras que en la parte delantera de la estructura se utiliza una rejilla para obtener varios electrodos independientes (electrodos de puerta) en una misma muestra, tal y como se indica en la figura 2.4. (Por razones de claridad, el dibujo no está hecho a escala).

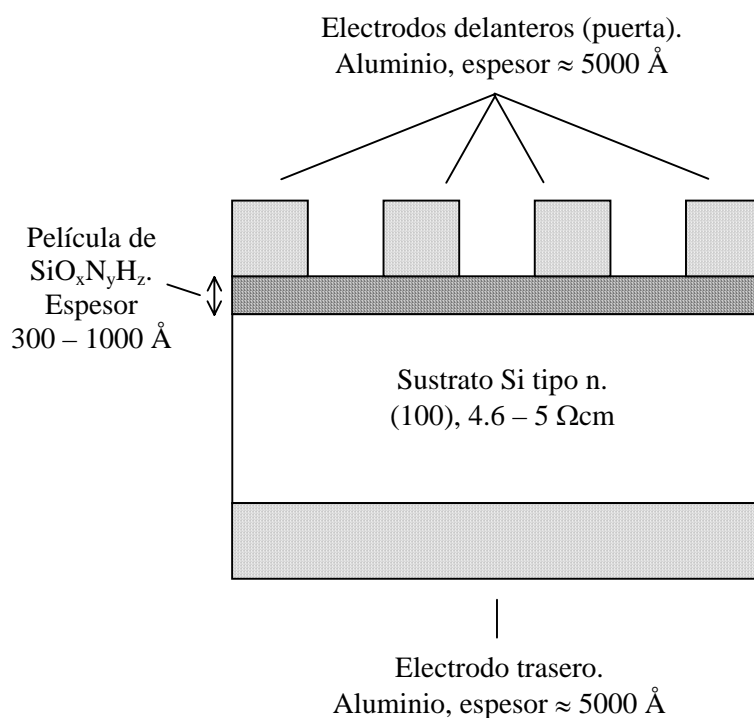


Figura 2.4. Esquema de las estructuras MIS fabricadas.

Se ha trabajado con distintos valores del área del electrodo de puerta y del espesor del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Por una parte se han fabricado estructuras con espesor relativamente pequeño, ($300 \text{ \AA} - 500 \text{ \AA}$) y área del electrodo de puerta pequeña (aproximadamente 0.11 mm^2). Otro grupo de muestras se ha fabricado con espesores mayores (del orden de 1000 \AA) y electrodos de puerta de 0.87 mm^2 y 1.5 mm^2 . La evaporación de contactos en estas muestras se realizó en las instalaciones del *Hahn-Meitner-Institut* de Berlín.

2.2.5. T RATAMIENTOS TÉRMICOS. SISTEMA DE TRATAMIENTO TÉRMICO RÁPIDO. (RTA, *RAPID THERMAL ANNEALING*)

En este trabajo se han llevado a cabo distintos tratamientos térmicos con el objetivo de mejorar las propiedades de las películas depositadas. Principalmente nos centraremos en el estudio de tratamientos térmicos rápidos o recocidos (RTA.). No obstante, en el estudio de las propiedades eléctricas, también se ha analizado la influencia de tratamientos térmicos convencionales a temperaturas bajas y medias. Los distintos tratamientos empleados son los siguientes:

- Tratamiento en horno convencional, en atmósfera de argón, a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos. Este tratamiento se ha llevado a cabo como paso final de la fabricación de estructuras MIS, después de la evaporación de los contactos.
- Tratamiento en horno convencional, en atmósfera de *forming gas* ($\text{H}_2 + \text{N}_2$), a $430 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 20 minutos. Este tratamiento se ha realizado en las muestras de espesor elevado, en las instalaciones del *Hahn-Meitner-Institut* de Berlín. El tratamiento en atmósfera de hidrógeno es un tratamiento habitual para pasivar defectos del aislante de puerta. La influencia de este tipo de tratamiento se comparará con los tratamientos de RTA.
- Tratamientos térmicos rápidos (RTA), en atmósfera de argón, durante 30 segundos, a temperaturas entre $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, con intervalos de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. El objetivo de estos tratamientos es mejorar las propiedades del material, normalmente mediante relajaciones térmicas inducidas en la red. En los capítulos 5 y 6 se realiza un estudio detallado de la influencia de estos tratamientos. A continuación, se describe con detalle el horno de RTA.

El horno de RTA

Los tratamientos de RTA se llevaron a cabo en un horno modelo RTP-600, de la compañía Modular Process Technology.

El sistema cuenta con una cámara de proceso de cuarzo hermética, de dimensiones $18.5\text{ cm} \times 23.5\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ (interior), donde puede situarse una oblea o un susceptor. En todos los tratamientos realizados en este trabajo se ha utilizado un susceptor de grafito recubierto por una capa de SiC. El susceptor es un disco con tapa, de 4 pulgadas de diámetro y 2 mm de espesor, con un hueco de $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 1\text{ mm}$ para colocar las muestras.

El sistema cuenta con dos controladores de flujo para poder introducir distintos gases en la cámara de proceso. En esta tesis todos los procesos se han realizado en atmósfera de argón.

El calentamiento está a cargo de dos bancos de lámparas halógenas de tungsteno, uno de 10 lámparas situado en la parte superior y otro de 11 lámparas en la parte inferior. La potencia de cada lámpara es de 1.2 kW.

El sistema cuenta con dos sensores de temperatura: un pirómetro y un termopar que se introduce en un orificio del susceptor. En este trabajo se ha utilizado siempre un termopar tipo K de crómel-alúmel.

La refrigeración se realiza con agua y aire comprimido.

La figura 2.5 muestra una fotografía del horno de RTA utilizado, con el susceptor de grafito.

El control de la temperatura y del proceso es automático. Los tratamientos realizados en este trabajo han seguido todos el siguiente esquema:

1. Flujo de argón máximo (aproximadamente 5000 sccm) durante 10 minutos para garantizar una atmósfera libre de contaminantes.
2. Flujo de argón de 500 sccm. Este será el flujo a lo largo de todo el proceso. Se mantiene este flujo durante 20 segundos antes de iniciar el calentamiento para estabilizar el sistema.
3. Rampa de calentamiento, desde $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta la temperatura correspondiente al proceso en 15 segundos. La temperatura del proceso varía entre $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ con intervalos de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Figura 2.5. Sistema de RTA utilizado.

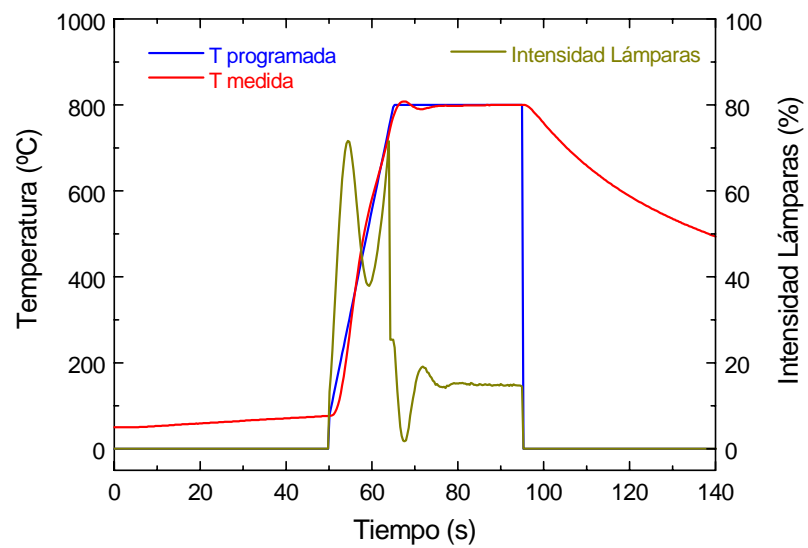


Figura 2.6. Proceso de RTA a 800 °C.

4. Recocido durante 30 segundos a la temperatura de proceso fijada.
5. Enfriamiento. Nuevamente el flujo de argón es máximo para aumentar la velocidad del enfriamiento.

La figura 2.6 muestra como ejemplo un proceso a 800 °C.

La línea azul representa la temperatura programada y la roja la temperatura medida. La temperatura real se ajusta muy bien a la programada, con algunas oscilaciones al alcanzar la temperatura fijada, como máximo del orden de 10 °C. La línea amarilla representa la intensidad de las lámparas relativa a la intensidad máxima.

El tiempo de enfriamiento no es un parámetro que pueda programarse. No obstante, como se observa en la figura, el sistema alcanza temperaturas bajas en comparación con la temperatura del proceso en poco tiempo.

2.3. TÉCNICAS DE MEDIDA DE LA COMPOSICIÓN

2.3.1. E SPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES, *AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY*)

AES. Descripción de la técnica

La técnica AES se basa en la medida del espectro de electrones emitidos por un material excitado al volver a su estado fundamental.

En la figura 2.7 se muestra un esquema del proceso de emisión completo. El material se bombardea con un haz de rayos X o de electrones de alta energía (1-10 keV). Este haz es capaz de arrancar electrones de los niveles profundos (K en nuestro ejemplo) dejando estados vacíos en estos niveles (figura 2.7a). El material así excitado sufrirá un proceso de relajación en el que un electrón de una capa más externa (L) ocupará el estado vacío de la capa K. La energía perdida por este electrón puede emitirse en forma de rayos X (figura 2.7b2) o excitar a su vez otro electrón de la capa L (o en general de cualquier capa externa) que será emitido con una energía característica (figura 2.7b1).

La espectroscopia de electrones Auger (AES) mide el espectro de energía de los electrones emitidos, mientras que el análisis de dispersión de energía de rayos X (EDX) mide la emisión de rayos X.

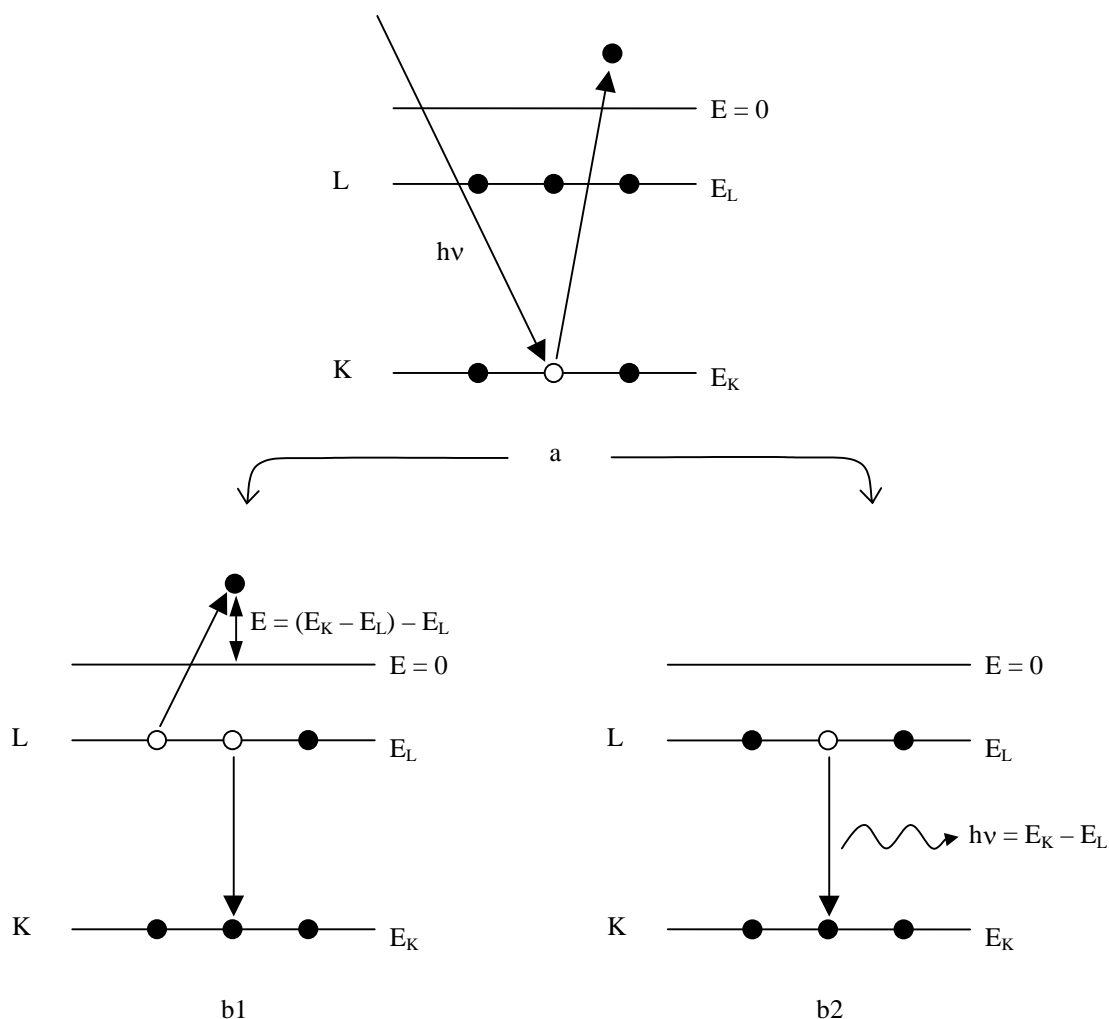


Figura 2.7. Fundamento de las técnicas AES y EDX.

- a) Proceso de excitación mediante un haz de electrones de alta energía.
- b1) Relajación y emisión de un electrón (AES, transición KLL).
- b2) Relajación y emisión de rayos X (EDX).

Los detalles de esta segunda técnica se describen en el siguiente apartado.

De acuerdo con lo explicado, la energía cinética de los electrones emitidos es característica de los átomos que componen el material analizado, ya que depende de la diferencia energética de los distintos niveles. En el caso de la transición KLL del ejemplo:

$$E = (E_K - E_L) - E_L \quad [2.5]$$

Cada átomo presente en el material contribuirá al espectro con la emisión de

electrones con una determinada energía característica. La medida de la intensidad de estos picos, aplicando los factores de sensibilidad adecuados, permite obtener el contenido relativo de las distintas especies del material.

En el caso de que la transición involucre electrones de la banda de valencia, (por ejemplo la transición Si LVV en SiO_2), la estructura fina del espectro observado es sensible al entorno químico del átomo.^{9,10} Un tratamiento adecuado de estas transiciones permite obtener información sobre la distribución de estados en la banda de valencia.¹¹

Debido a que el proceso de emisión en que se basa la técnica AES involucra tres electrones, una limitación de esta técnica es que no puede detectar la presencia de H o He. En nuestro caso esta limitación es importante ya que mediante esta técnica no se podrá determinar el contenido de hidrógeno en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

La información obtenida mediante la técnica AES procede de la superficie del material por lo que para caracterizarlo en profundidad es necesario pulverizarlo mediante bombardeo iónico para eliminar capas y alcanzar el interior. Este bombardeo puede tener asociados fenómenos de eliminación preferente de alguno de los elementos del material y modificar el espectro medido.¹²

AES. Realización de las medidas en $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$

Las medidas de AES se han llevado a cabo con un sistema de la casa Jeol, modelo JAMP-10S. La excitación de los átomos se produce con un haz de electrones de 5 keV y un diámetro de 0.1 mm. La muestra se bombardea con iones Ar^+ de 2 keV para eliminar progresivamente las capas superficiales y obtener información del interior de la muestra.

Estas medidas han sido realizadas por la Dra. Mercedes Fernández, del Instituto de Ciencia de Materiales (CSIC, Madrid).

La figura 2.8 muestra el espectro típico medido con AES de una muestra de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. (Se muestra la derivada de la intensidad).

Las transiciones que se observan en el espectro de electrones Auger del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ son las siguientes:^{9,13}

- Si-KLL, localizada en 1621 eV.
- O-KLL, en torno a 504 eV.
- N-KLL, en torno a 380 eV.
- Si-LVV, situada en 76 eV para el SiO_2 y en 83 eV para el Si_3N_4 . Además, esta

transición presenta una estructura fina con distintos picos, cuya energía depende de la composición y la estructura de enlaces del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

Para determinar el contenido relativo de Si, O y N, se utilizan las intensidades de los picos de alta energía Si-KLL, O-KLL y N-KLL, corregidas por los factores de sensibilidad correspondientes. Para una muestra de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$:

$$x = \frac{\text{O}}{\text{Si}} = \frac{I_{\text{O}}/S_{\text{O}}}{I_{\text{Si}}/S_{\text{Si}}} \quad ; \quad y = \frac{\text{N}}{\text{Si}} = \frac{I_{\text{N}}/S_{\text{N}}}{I_{\text{Si}}/S_{\text{Si}}} \quad [2.6]$$

donde I_{O} , I_{N} e I_{Si} son las intensidades de las transiciones O-KLL, N-KLL y Si-KLL, respectivamente, medidas como la altura total de pico a pico, y S_{O} , S_{N} y S_{Si} son los factores de sensibilidad asociados a cada transición.

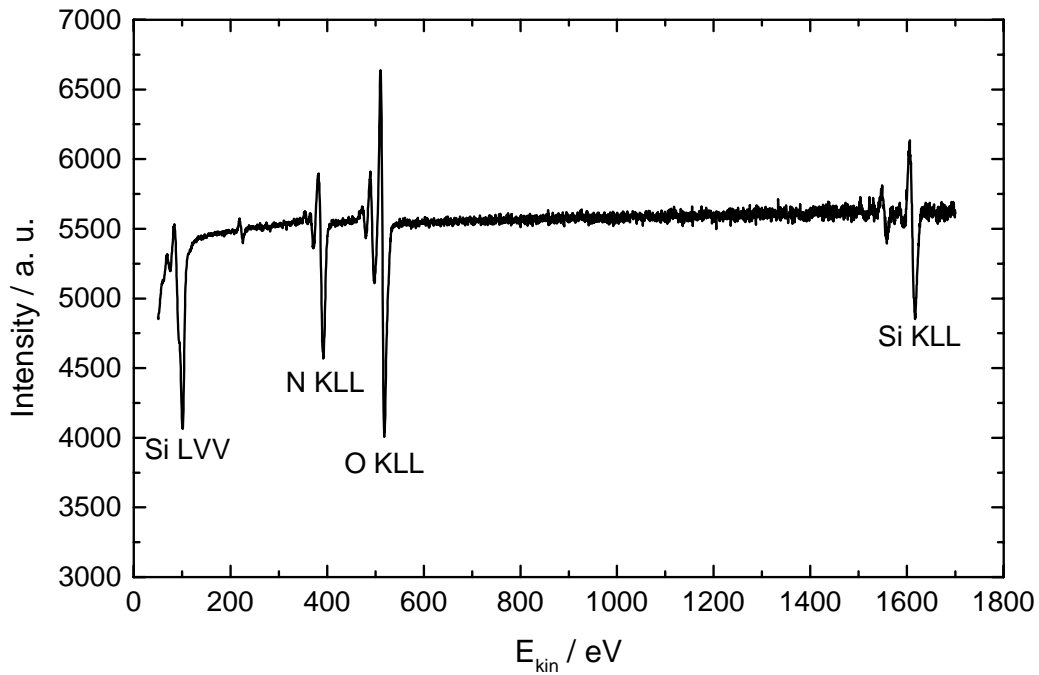


Figura 2.8. Espectro AES de una muestra de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$

Obsérvese que la información obtenida representa el contenido relativo de las distintas especies, Si, O y N, aunque no del H. Los contenidos absolutos no pueden determinarse mediante AES.

Existen dos dificultades importantes a la hora de interpretar las medidas:

- Los factores de sensibilidad en general dependen de características de la muestra, como la densidad y la rugosidad, que afectan al proceso de emisión. Este fenómeno se conoce con el nombre de dependencia del efecto matriz. En el caso del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ la densidad del material depende de la composición. Para el Si_3N_4 estequiométrico la densidad es de 3.1 g/cm^3 y para el SiO_2 es de 2.1 g/cm^3 . Para composiciones intermedias se obtienen, lógicamente, valores intermedios. Además, la presencia de H puede influir en la densidad de las muestras y, como se estudiará más adelante, el contenido de H también depende de la composición. Por esta razón, la dependencia del efecto matriz es especialmente importante en este material.
- El bombardeo con iones Ar^+ tiene como resultado la eliminación preferente de N frente a O y de estos dos componentes frente a Si, de modo que la composición medida después de un tiempo de bombardeo no corresponde a la composición real.

Para corregir estos efectos se han utilizado distintas muestras de referencia, de composición conocida, que han sido analizadas en las mismas condiciones que las muestras de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ estudiadas. Para las muestras de composición cercana al óxido o al nitruro, (contenido de N u O menor del 15 % at.) se han utilizado como muestras de referencia óxido de silicio y nitruro de silicio depositados mediante la técnica ECR, igual que las muestras analizadas. Para las muestras de composición intermedia se utilizó como referencia un oxinitruro de silicio depositado mediante pulverización catódica.

La incertidumbre de las medidas realizadas se estima en un 5% para composiciones cercanas a óxido o nitruro y en un 10% para composiciones intermedias. (Este mayor error se debe a mayores diferencias en las características de las muestras analizadas y la referencia).

2.3.2. A NÁLISIS DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDX, *ENERGY DISPERSIVE X-RAY ANALYSIS*)

EDX. Descripción de la técnica

El fundamento de la técnica EDX, al ser muy similar al de la técnica AES, ya se ha comentado en el punto anterior. La diferencia reside en que la técnica AES analiza los electrones emitidos en el proceso de relajación del átomo excitado, mientras que la técnica EDX analiza la emisión de rayos X. (Figuras 2.7a y 2.7b2).

La energía de los fotones emitidos corresponde a la diferencia de energía entre los niveles involucrados. En nuestro ejemplo:

$$E = h\nu = (E_K - E_L) \quad [2.7]$$

Otra diferencia importante entre las técnicas AES y EDX es que las medidas EDX ofrecen directamente información de todo el espesor de la muestra, al contrario de lo que ocurre con AES, que requiere combinar la medida con un proceso de pulverización. No obstante, las medidas de EDX requieren una corrección de efectos de absorción para la radiación emitida desde el interior.

Al no ser necesario el proceso de pulverización, la técnica EDX ofrece la ventaja de que no es una técnica destructiva.

Igual que en el caso de AES, se obtiene información de la concentración relativa de elementos, pero no de la concentración absoluta. La presencia de H tampoco puede ser detectada por esta técnica.

EDX. Realización de las medidas en $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$

Las medidas se han realizado irradiando las muestras con un haz de electrones de 5 keV, generado por un microscopio de barrido de electrones Hitachi S-4100, trabajando siempre en el régimen de corriente de haz estable. La detección de rayos X se ha llevado a cabo con un detector Pioneer Ultra Si(Li)-NORAN. Los datos se han analizado con el programa Digital Microanalysis System-Vantage 1.4. Estas medidas han sido realizadas por la Dra. Ina Sieber, del *Hahn-Meitner-Institut* de Berlín.

En las medidas de EDX la señal del sustrato puede superponerse a la señal de la película depositada. Por esta razón se han utilizado muestras depositadas sobre sustratos de

carbón vítreo para distinguir claramente el depósito del sustrato.

La figura 2.9 muestra un espectro de oxinitruro típico. Los picos observados corresponden a la emisión de rayos X debidas a transiciones de electrones desde el nivel L al nivel K, con energías características para Si, O y N.

La primera dificultad que plantea el análisis de los espectros es distinguir los picos correspondientes a cada elemento. Como se puede observar en la figura 2.9, el pico de Si está claramente diferenciado, pero los correspondientes a O y N tienen un cierto solapamiento. Esto requiere un procedimiento de ajuste de los datos para separar la contribución de cada elemento. El resultado final es una curva de tipo gaussiano para cada una de las especies.

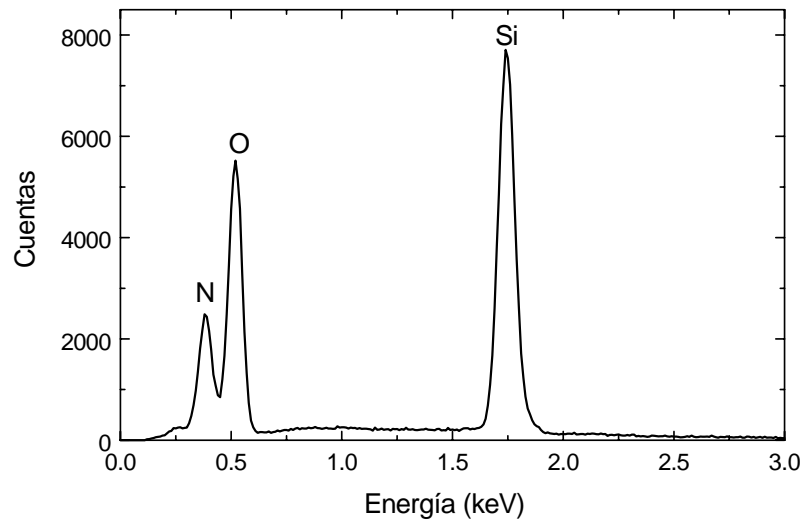


Figura 2.9. Espectro EDX de una muestra de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ depositada sobre carbón vítreo.

A continuación, para obtener información cuantitativa de las medidas se utiliza el método PROZA.¹⁴ Este procedimiento corrige efectos de absorción y fluorescencia. La intensidad de la emisión de rayos X se expresa como función del espesor:

$$\Phi(\rho z) = \gamma \left[\left(1 - \frac{\gamma - \Phi(0)}{\gamma} \right) - e^{-\beta \rho z} \right] e^{-\alpha^2 (\rho z)^2} \quad [2.8]$$

donde:

α = Velocidad de decaimiento de la curva gaussiana.

β = Factor de dispersión del haz de electrones.

γ = Valor máximo de la gaussiana.

$\Phi(0)$ = Intensidad de rayos X en la superficie de la muestra.

ρ = Densidad de la muestra.

z = Espesor.

La utilización de esta técnica para caracterizar películas de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ presenta el inconveniente de que la densidad, que es un dato requerido para el proceso de evaluación, depende de la composición, como ya se ha comentado anteriormente. Como primera aproximación se pueden utilizar los valores del Si_3N_4 y el SiO_2 o un valor intermedio. En cualquier caso, es necesario estimar si la composición de la muestra será cercana al óxido, al nitruro o intermedia.

La concentración relativa de cada especie se determina a partir del área de la intensidad de emisión $\Phi(\rho z)$, introduciendo un factor de calibración para cada línea. Pueden utilizarse valores estándar para estos factores o muestras de referencia.

2.3.3. E SPECTROMETRÍA DE RETRODISPERSIÓN RUTHERFORD (RBS, *RUTHERFORD BACKSCATTERING SPECTROMETRY*)

RBS. Descripción de la técnica

La técnica RBS se basa en hacer incidir un haz de iones ligeros, (por ejemplo He^+), sobre el material y analizar la energía de los iones retrodispersados por colisiones elásticas con átomos del material estudiado. La figura 2.10 muestra un esquema del fenómeno.

La energía de los iones retrodispersados (E_I) depende de la masa atómica del átomo objetivo con el que chocan y de la profundidad a la que se encuentra este átomo dentro del material. Si el átomo objetivo se encuentra en la superficie, la energía es máxima ($E_{I\text{Max}}$) y a medida que las colisiones se producen con átomos más interiores los iones retrodispersados se detectan con energías menores. Así, cada tipo de átomo presente en el material da lugar a una banda que comienza en la energía $E_{I\text{Max}}$ y que se extiende hacia energías menores con una anchura proporcional al espesor de la muestra.

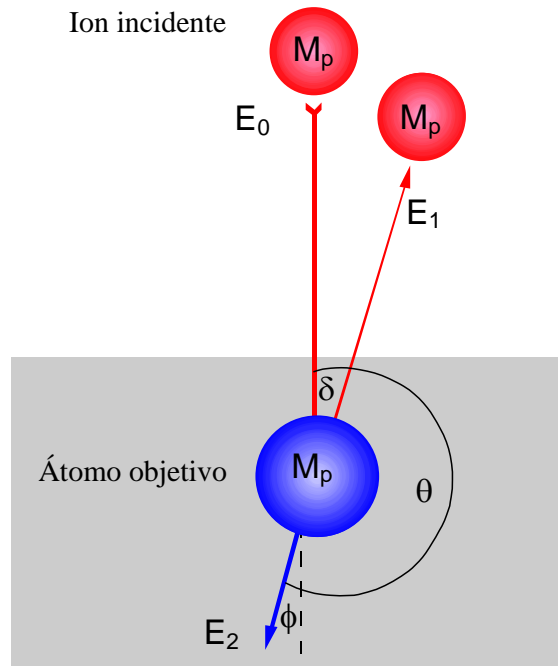


Figura 2.10. Esquema del proceso de retrodispersión Rutherford.

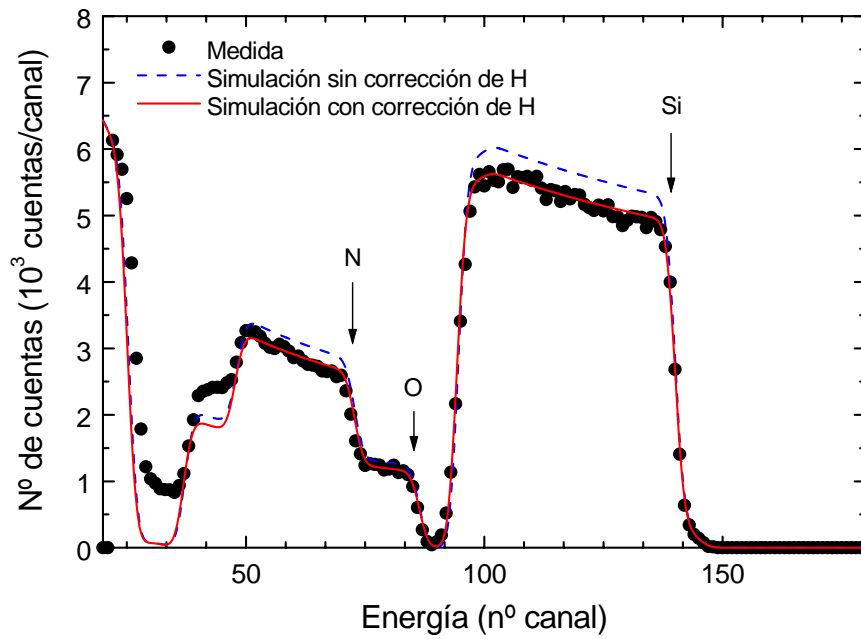


Figura 2.11. Espectro RBS típico para una muestra de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ depositada sobre carbón vítreo.

La principal limitación de esta técnica es que solo se pueden detectar átomos más pesados que los iones incidentes. Incluso utilizando iones ligeros He^+ , es imposible detectar la presencia de H en el material estudiado.

El número de átomos por unidad de superficie de un determinado elemento (N_r) viene dado por:

$$N_r = \frac{N_p}{\sigma_p \Delta\Omega N_0 A} \quad [2.9]$$

donde:

N_p es el número de iones retrodispersados correspondientes a ese elemento.

σ_p es la sección eficaz del proceso de retrodispersión. Este parámetro depende de las masas y números atómicos del proyectil y el objetivo, del ángulo de detección y de la energía del proyectil. Por lo tanto, es un valor conocido.

$\Delta\Omega$ es el ángulo sólido de detección.

N_0 es el número de iones incidentes.

A es el área analizada de la muestra.

Puesto que todos los parámetros involucrados en la ecuación 2.9 son conocidos, la técnica RBS permite medir la concentración absoluta (por unidad de superficie) de las distintas especies sin necesidad de utilizar ningún tipo de patrón de referencia. Si se conoce el espesor de la muestra, puede calcularse la densidad.

RBS. Realización de las medidas en $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$

Las medidas se han realizado utilizando iones $^4\text{He}^+$, con energías de 1.4 MeV. Para las medidas de RBS también se han utilizado muestras depositadas sobre sustratos de carbón vítreo, para evitar que la señal debida al sustrato se confunda con la debida a la película depositada.

Las medidas han sido realizadas por el Dr. Burkhardt Selle, del *Hahn-Meitner-Institut* de Berlín, utilizando el acelerador *Tandatron* de la Universidad de Jena (Alemania).

La figura 2.11 muestra un espectro típico para una muestra de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

La banda correspondiente a Si se distingue claramente. Obsérvese que si se utilizaran sustratos de Si esta banda se extendería a energías menores, confundándose con las bandas de O y N, y dificultando la interpretación del espectro. Las bandas de O y N solapan

debido a que la masa de estos átomos es muy parecida.

Para distinguir entre el O y el N es necesario realizar una simulación del espectro. Normalmente se impone que la suma de todos los porcentajes atómicos sea 100. En el caso del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, como la señal correspondiente al H no se detecta, esta condición resulta en una sobreestimación del espectro, como se muestra en la figura 2.11. A partir de la diferencia entre la simulación y la medida se puede estimar un valor para el contenido de H y corregir la simulación.

2.3.4. A NÁLISIS DE DETECCIÓN DE DISPERSIÓN ELÁSTICA CON IONES PESADOS (HI-ERDA, *HEAVY ION ELASTIC RECOIL DETECTION ANALYSIS*)

HI-ERDA. Descripción de la técnica

La técnica HI-ERDA se inició a mediados de los años 70, con haces de iones de Si y Cl y energías de 20-30 MeV.¹⁵ Sin embargo, debido a la mayor accesibilidad de aceleradores de baja energía, la atención científica se centró principalmente en la utilización de ERDA con iones ligeros, normalmente He^+ , y menor energía (2-4 MeV), para la detección de H. A partir de mediados de los años 80, no obstante, se recupera el interés por la utilización de iones pesados y de muy alta energía, desarrollándose distintos programas dedicados a esta técnica.^{16,17,18}

La técnica HI-ERDA, igual que la técnica RBS, se basa en hacer incidir un haz de iones sobre la muestra, pero en este caso, en vez de analizar los iones retrodispersados por colisiones con átomos más pesados, se detectan los átomos más ligeros que los iones incidentes, que son dispersados hacia adelante. En la figura 2.12 se muestra un esquema del proceso, junto a un diagrama de las especies detectadas para una muestra de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. (Este diagrama se explica con más detalle en el siguiente apartado).

Evidentemente, la variedad de especies que puede detectarse mediante esta técnica depende del tipo de iones que se utilicen; cuanto más pesados sean, mayor será el rango de átomos detectables.

Además, como se observa en la figura 2.12, la energía de los átomos dispersados depende de la profundidad de la que son arrancados, lo cual permite obtener perfiles de composición en función del espesor.

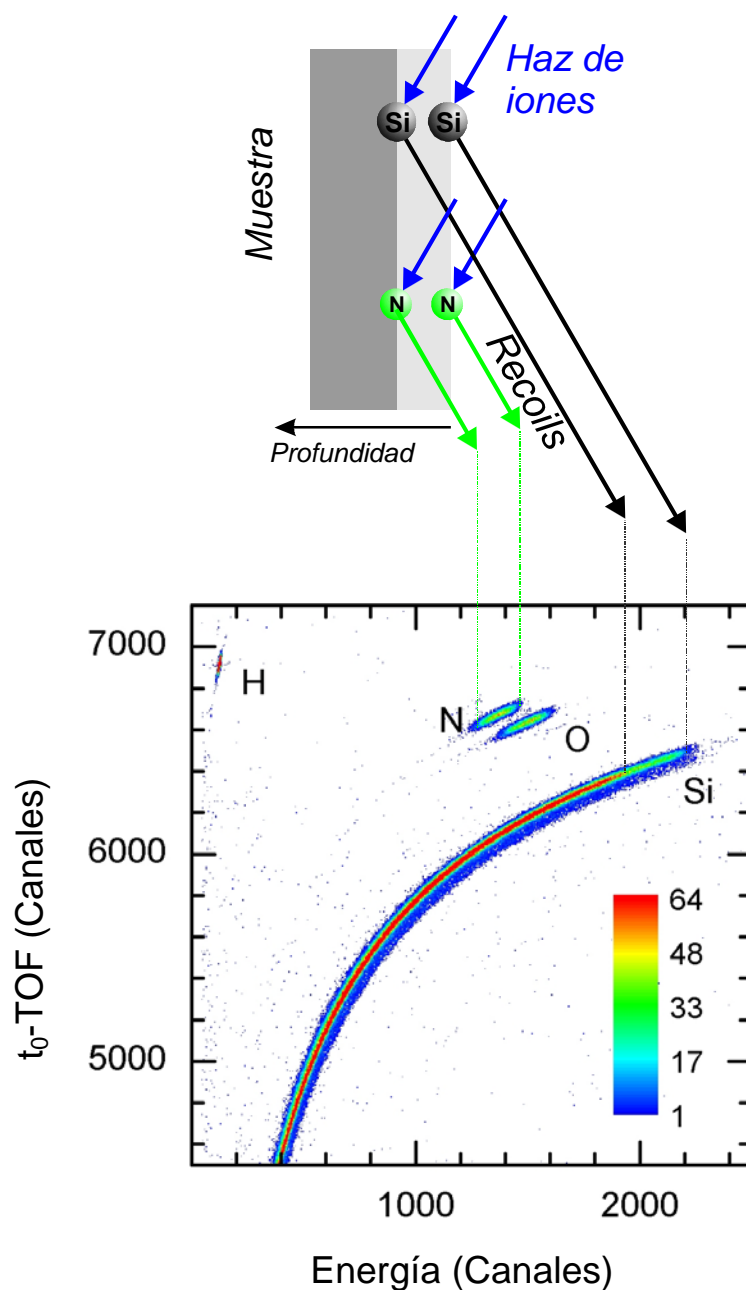


Figura 2.12. Esquema de la técnica HI-ERDA y diagrama tiempo de vuelo – energía de los átomos dispersados (*recoils*).

Aunque la combinación de técnicas como RBS, capaz de detectar elementos pesados (Si, O, N) y ERDA con iones ligeros, capaz de detectar el hidrógeno, permite una caracterización completa del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$,¹⁹ la gran ventaja que ofrece la técnica HI-ERDA es la capacidad de detectar todas las especies: Si, O, N e H simultáneamente en una misma

medida. En este sentido, la técnica HI-ERDA es más potente que cualquiera de las otras técnicas descritas anteriormente (AES, EDX y RBS).

Otra ventaja de esta técnica es que detecta directamente los átomos y elementos que componen el material estudiado. Esto permite separar la señal correspondiente a cada tipo de átomo y obtener unas medidas muy precisas. Además, igual que en el caso de RBS, la técnica HI-ERDA no requiere la utilización de muestras de referencia y también permite determinar la concentración absoluta por unidad de área de los distintos átomos. La evaluación de la concentración de cada átomo se hace de manera totalmente análoga al caso de RBS, (ecuación 2.9).

La principal desventaja de esta técnica, aparte de la necesidad del acceso a un acelerador de iones de alta energía y en general un sistema experimental complejo, es el daño sufrido por el material como consecuencia del bombardeo de iones. En el capítulo 4 se realiza un estudio del efecto de este bombardeo en función de la composición para el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Desde el punto de vista de la medida de la composición, el principal problema es la posible pulverización preferente de unas especies con respecto a otras. Para corregir este efecto, como se explicará con detalle a continuación, se almacena la señal detectada en función de la dosis de iones incidentes, lo cual permite determinar la concentración inicial, antes del bombardeo.

HI-ERDA. Realización de las medidas en $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

Para las medidas de HI-ERDA se utilizaron como proyectiles iones $^{86}\text{Kr}^+$, de 150 MeV, generados en la línea de alta energía del ISL (*Ionen Strahl Labor*) del *Hahn-Meitner-Institut* de Berlín.

La identificación de las especies dispersadas se llevó a cabo mediante la técnica del tiempo de vuelo, (TOF, *Time Of Flight*). Esta técnica consiste en medir el tiempo que las partículas dispersadas tardan en recorrer una determinada distancia y su energía de forma independiente, de modo que puede determinarse su masa.

Las medidas fueron realizadas por los doctores W. Bohne y J. Röhrich.

La figura 2.13 muestra un esquema del sistema de detección utilizado y una fotografía del mismo.

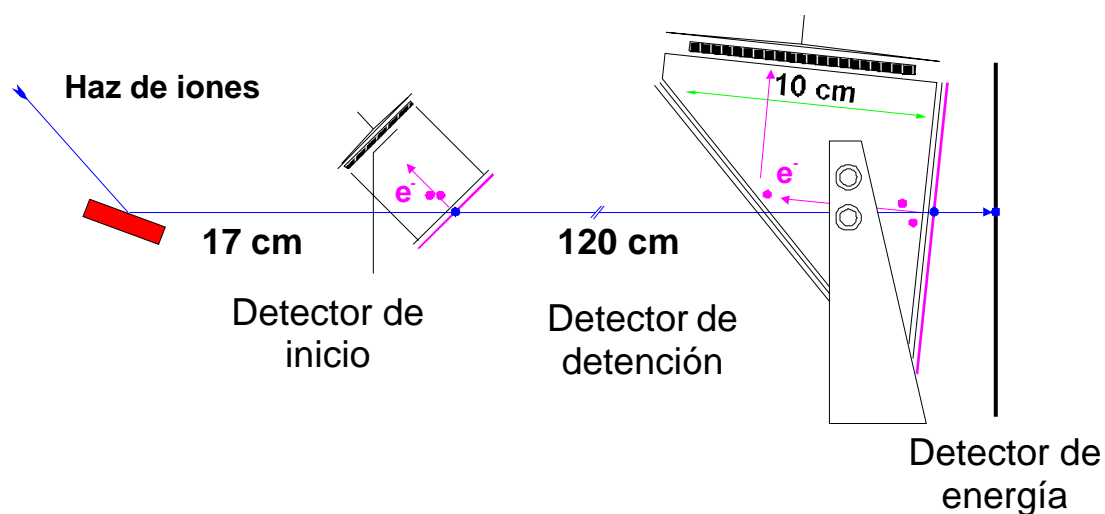


Figura 2.13. Esquema y fotografía del sistema de detección TOF.

La medida del tiempo de vuelo se lleva a cabo mediante dos detectores *channel-plate*, basados en la emisión de electrones por una lámina muy delgada cuando es atravesada por el átomo y su recolección en una placa. El detector de inicio es de tipo convencional y está situado a 17 cm de la muestra, formando un ángulo de 45° con respecto a la dirección de los átomos dispersados. El detector de detención es de tipo espejo electrostático y está situado a 120 cm del primer detector.

La energía se mide mediante un detector de silicio, dividido en 24 franjas verticales, cada una de 2.9 mm de ancho, de modo que puede determinarse el ángulo de dispersión

con una resolución de $\pm 0.06^\circ$.¹⁸ El ángulo sólido total de detección con este montaje es de 0.4 msr. La sensibilidad del equipo utilizado es muy elevada, permitiendo detectar concentraciones por debajo del 0.01 % atómico. El error estimado en la medida de la composición para cada elemento es del orden del 3%.

Además el sistema cuenta con un detector TOF más corto que se utiliza para calibrar el equipo. Esta segunda línea de detección está formada por un único detector de silicio que además de medir la energía de los átomos incidentes, envía la señal de detención. Como señal de inicio se utiliza la señal de radio frecuencia (RF) del acelerador que suministra los iones de alta energía, utilizando haces pulsados de unos 0.5 ns de duración y separación variable entre pulsos. Este segundo detector permite evaluar la pérdida de energía en la lámina del detector de inicio del detector TOF más largo y su eficiencia.

Antes de llevar a cabo el análisis cuantitativo de las muestras, se llevaron a cabo medidas de calibración del sistema de medida del tiempo de vuelo y de la energía utilizando partículas α de energía conocida.

En la parte inferior de la figura 2.12 aparece un diagrama de la señal detectada para una muestra de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. En el eje vertical se representa el tiempo de vuelo y en el horizontal la energía. El número de átomos detectados para cada tiempo y energía se representa mediante un código de colores. La concentración se obtiene sumando el total de átomos del tipo correspondiente detectados. En el caso del Si, se detecta la contribución del sustrato. La señal correspondiente al sustrato se distingue claramente de la muestra por la diferencia de concentración de Si.

En trabajos realizados sobre muestras de nitruro de silicio,²⁰ se observa que la composición medida con la técnica HI-ERDA depende de la dosis de iones incidentes. Esto se debe a una pulverización preferente de N e H con respecto al Si. En el caso del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ se observan también fenómenos de este tipo. Para corregirlo, se toman medidas a lo largo de todo el proceso, de forma que se obtiene la concentración de cada átomo en función de la dosis. La figura 2.14 muestra el contenido atómico relativo de N e H en función de la dosis de iones, para una muestra de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ de composición intermedia. Se observa una disminución de ambos componentes a medida que la dosis aumenta, hasta alcanzar un valor estable.

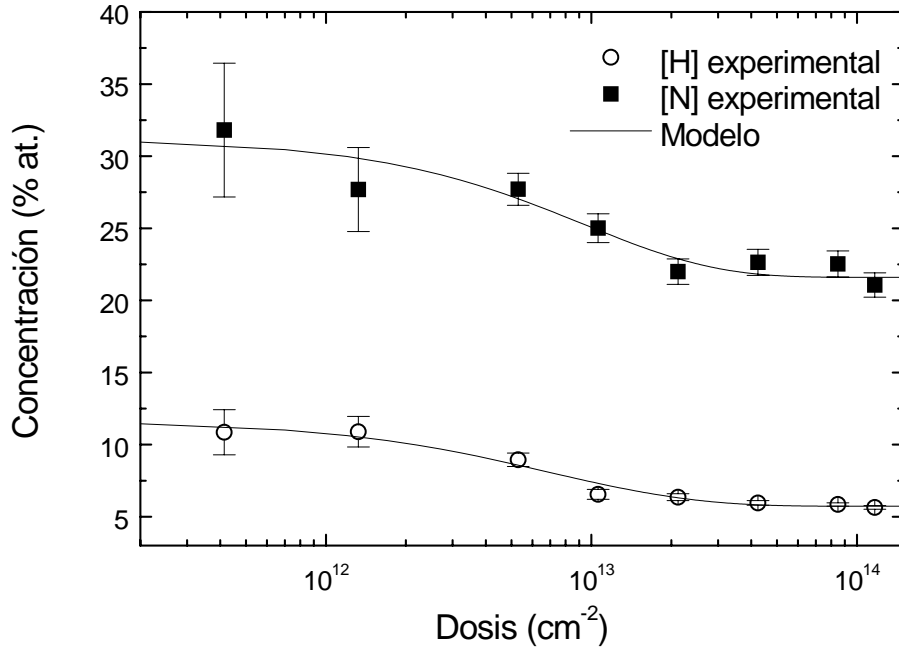


Figura 2.14. Concentración de H y N medida en función de la dosis de iones incidentes.

Los resultados obtenidos se comportan de acuerdo con el modelo de efusión propuesto por Adel et al.²¹ en el que la concentración del elemento en función de la dosis, $C(D)$, viene dada por:

$$C(D) = \left[\frac{1}{C_f} + \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C_f} \right) \exp(-KD) \right]^{-1} \quad [2.10]$$

donde C_0 y C_f son las concentraciones inicial y final, respectivamente, y K es una sección eficaz de eliminación del componente. Mediante un ajuste de los datos para cada uno de los elementos a la ecuación 2.10 se puede obtener la composición original de la muestra a pesar de los efectos de pulverización preferente. La figura 2.14 muestra también la curva correspondiente al modelo utilizado.

2.3.5. RESUMEN

De acuerdo con lo explicado, en la tabla II.2 se muestra un resumen de las principales ventajas e inconvenientes de las distintas técnicas utilizadas para medir la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ en este trabajo.

Técnica	Ventajas	Inconvenientes
AES	<ul style="list-style-type: none"> Sensibilidad al entorno químico (transición Si-LVV). Permite obtener información sobre la estructura de enlaces. 	<ul style="list-style-type: none"> Necesidad de pulverización para alcanzar el interior del material. Problemas de pulverización preferente. Medida destructiva. No detecta H. Factores de sensibilidad dependientes de la composición. Requiere la utilización de muestras de referencia.
EDX	<ul style="list-style-type: none"> Medida no destructiva. 	<ul style="list-style-type: none"> No detecta H. Requiere la utilización de patrones de calibración. Para la evaluación cuantitativa se requiere una estimación de la densidad.
RBS	<ul style="list-style-type: none"> Detecta la concentración absoluta sin necesidad de muestras de referencia. 	<ul style="list-style-type: none"> No detecta H. Medida destructiva.
HI-ERDA	<ul style="list-style-type: none"> Detecta el H. Detecta la concentración absoluta sin necesidad de muestras de referencia. Alta sensibilidad (0.01 % atómico) y precisión (aprox. 3%). 	<ul style="list-style-type: none"> Medida destructiva. Requiere la utilización de iones pesados de alta energía. Difícil acceso y complejidad experimental.

Tabla II.2. Resumen de las principales ventajas e inconvenientes de las técnicas utilizadas para la medida de la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

2.4.1. ESPECTROSCOPIA DE TRANSFORMADA DE FOURIER DE INFRARROJO (FTIR, *FOURIER TRANSFORM INFRA RED SPECTROSCOPY*)

Introducción

La espectroscopia FTIR se utiliza habitualmente para obtener información sobre la estructura de enlaces de materiales amorfos. La técnica se basa en el estudio de la interacción del material con radiación electromagnética (absorción o reflexión) en el rango del infrarrojo medio (aproximadamente $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$).

Para poder interpretar la información que proporciona esta técnica, es conveniente estudiar la relación existente entre las propiedades ópticas de un material y su estructura de enlaces. En concreto, nos centraremos en el coeficiente de absorción, ya que en este trabajo se han realizado únicamente medidas de este tipo.

En el caso de los materiales dieléctricos, como es el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, la interacción entre el campo electromagnético aplicado y el material se produce principalmente entre el campo eléctrico y el momento dipolar asociado a los distintos grupos moleculares que componen el material.

Este comportamiento dieléctrico se puede caracterizar a escala macroscópica mediante la función dieléctrica:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad [2.11]$$

que determina la polarización que adquiere el material en presencia de un campo eléctrico. En otras palabras, la constante dieléctrica está relacionada con la aparición de dipolos eléctricos o la modificación del momento dipolar de dipolos ya existentes como consecuencia de la aplicación del campo.

Consideremos un grupo molecular con un momento dipolar asociado, de tal forma que los modos de vibración de dicho grupo producen variaciones en el momento dipolar. En una aproximación sencilla, este grupo podría modelarse mediante un oscilador simple. En este caso puede demostrarse que la componente imaginaria $\varepsilon_2(\omega)$ de la función dieléctrica del oscilador tiene un valor más o menos constante, con un máximo muy

pronunciado localizado en la frecuencia de oscilación propia del sistema.²² En general, $\varepsilon_2(\omega)$ en un material presentará distintos máximos en las frecuencias de vibración propias de los distintos grupos moleculares que lo componen.

Por otro lado, la constante dieléctrica está directamente relacionada con el índice de refracción complejo del material:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) \quad [2.12]$$

$$\tilde{n}^2(\omega) = \varepsilon(\omega) \quad [2.13a]$$

$$n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) = \varepsilon_1(\omega) \quad [2.13b]$$

$$2n(\omega)\kappa(\omega) = \varepsilon_2(\omega) \quad [2.13c]$$

La intensidad de radiación transmitida al atravesar un espesor d de un cierto material viene dada por:²²

$$I_d(\omega) = I_0 e^{-\alpha d} \quad [2.14]$$

donde α es el coeficiente de absorción.

Teniendo en cuenta la relación entre los coeficientes de transmisión y reflexión con el índice de refracción y la ecuación 2.13, se encuentra que la relación entre el coeficiente de absorción y la parte imaginaria de la función dieléctrica viene dada aproximadamente por:²²

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{c} \quad [2.15]$$

En un entorno de un máximo de $\varepsilon_2(\omega)$ puede considerarse que $\alpha(\omega)$ y $\varepsilon_2(\omega)$ son aproximadamente proporcionales.

En definitiva, el coeficiente de absorción presentará máximos en las mismas frecuencias que la parte imaginaria de la función dieléctrica. Por lo tanto, un material absorbe radiación electromagnética a las frecuencias de vibración propias de los distintos grupos moleculares que lo componen.

Puesto que estas frecuencias suelen encontrarse en el rango del infrarrojo medio, la realización de medidas de absorción mediante espectroscopia FTIR permite detectar la

presencia de determinados grupos moleculares en el material, proporcionando una valiosa información sobre su estructura de enlaces.

FTIR. Descripción de la técnica

La técnica FTIR se basa en la utilización de un interferómetro de Michelson, como se muestra en la figura 2.15.

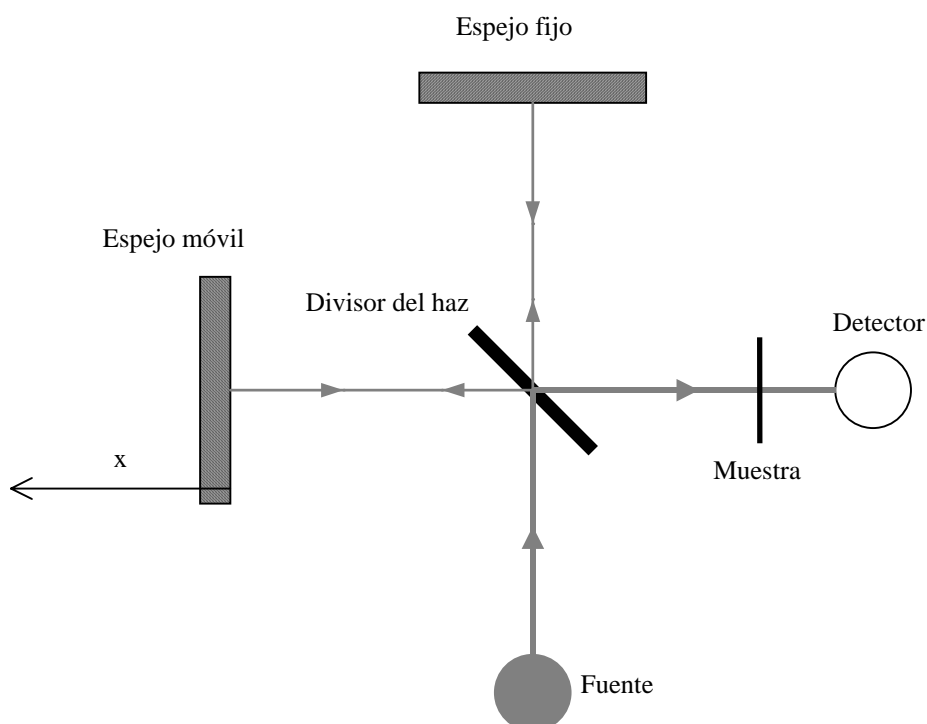


Figura 2.15. Esquema de un interferómetro de Michelson, en el que se basa la espectroscopia FTIR.

El haz procedente de la fuente se divide en dos mediante un divisor de haz que transmite y refleja aproximadamente el 50% de la señal incidente. Una de las mitades del haz se refleja en un espejo fijo y la otra en un espejo móvil, de tal forma que se puede introducir una diferencia de camino óptico entre las dos. Cuando las dos mitades se recombinan, se obtiene un patrón de interferencia que depende de la posición x del espejo

móvil.

En el caso de la realización de medidas de transmisión o absorción se interpone una muestra entre el divisor de haz y el detector, como se muestra en la figura 2.15. (Este es el tipo de medidas que se ha realizado en este trabajo, que es el más habitual en la caracterización de compuestos de silicio aislantes: SiO_x , $\text{SiN}_x\cdot\text{H}$, $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$).

La intensidad detectada, en función de la posición x del espejo, viene dada por:²²

$$I(x) = I(\infty) + I_0 \int_0^{\infty} [T(\omega) \cos(2\omega x / c)] d\omega \quad [2.16]$$

donde I_0 es la intensidad inicial del haz, antes de atravesar la muestra, $T(\omega)$ es el coeficiente de transmisión de la muestra, e $I(\infty)$ es una constante de integración.

La expresión de $I(x)$ dada por la ecuación 2.16 es justamente la transformada de Fourier del coeficiente de transmisión $T(\omega)$. Mediante la operación de la transformada inversa se obtiene, por tanto, $T(\omega)$ y, utilizando la ecuación 2.14 se determina inmediatamente el coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$, si se conoce el espesor de la muestra:

$$\alpha(\omega) d = -\text{Ln} \frac{I(\omega)}{I_0} = -\text{Ln} T(\omega) \quad [2.17]$$

En realidad, la ecuación 2.16 solo sería exacta en el caso de que el desplazamiento del espejo fuera infinito. En la práctica, el desplazamiento del espejo determina la resolución en frecuencia (o en número de onda) de la medida:

$$\Delta\omega = \frac{c}{N\Delta x} \quad [2.18]$$

donde N es el número de posiciones del espejo móvil, separadas una distancia Δx , en las que se realiza la medida y el producto $N\Delta x$ es el desplazamiento total.

La espectroscopia FTIR ofrece varias ventajas frente a la espectroscopia de dispersión convencional:

- Todas las frecuencias se miden simultáneamente, lo cual permite obtener un espectro completo en un tiempo muy corto. Esta velocidad de la técnica permite realizar muchas medidas y obtener un promedio de todas ellas, proporcionando una gran

reproducibilidad de los resultados obtenidos. Esta ventaja recibe el nombre de *Ventaja Fellget*.

- En general, la energía del haz detectado en un equipo FTIR es mayor que en la espectroscopia convencional, ya que no se utilizan rendijas. Esto proporciona una mejor relación señal/ruido. Esta ventaja se conoce como *Ventaja Jacquinot*.
- Los equipos FTIR utilizan como referencia interna para la escala de frecuencia un láser de He-Ne, cuya frecuencia de emisión es muy estable y está determinada con gran precisión ($\lambda = 632.8$ nm). De este modo, la calibración del equipo es muy precisa y estable a largo plazo. (*Ventaja Connes*).
- La resolución, determinada por la ecuación 2.18, es constante para todas las frecuencias.
- No existen discontinuidades en el espectro medido.

Todas estas ventajas han tenido como resultado que la espectroscopia FTIR haya desplazado a la espectroscopia de dispersión convencional en muchas aplicaciones.

Por otro lado, otra ventaja importante de la espectroscopia FTIR es que es una técnica no destructiva y puede combinarse con otras técnicas para caracterizar una misma muestra, garantizando que los resultados obtenidos corresponden exactamente al mismo material depositado.

FTIR. Aplicación de la técnica a la caracterización del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$

A lo largo de esta tesis se ha trabajado con distintos espectrómetros FTIR. Las primeras medidas se realizaron con un espectrómetro Nicolet 5PC (Dr. Enrique Iborra, del Departamento de Tecnología Electrónica de la ETSIT, de la UPM). Posteriormente se utilizó un espectrómetro más moderno, también de la marca Nicolet, modelo Magna IR 750 series II (CAI de Espectroscopia, UCM). Por último, para la parte correspondiente al estudio del dañado por el bombardeo iónico en las medidas HI-ERDA, se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer System 2000. Debido al pequeño tamaño de la zona dañada, para realizar estas medidas fue necesario utilizar un condensador de haz con una apertura de 1.2 mm de diámetro para reducir el tamaño del haz de luz incidente sobre la muestra. (Dr. B. Selle, *Hahn–Meitner–Institut*, Berlín).

En todos los casos se trabajó a incidencia normal en el modo de transmisión, para

obtener el coeficiente de absorción. La resolución utilizada fue de 16 cm^{-1} .

La reproducibilidad de las medidas sobre una misma muestra utilizando distintos espectrómetros es buena, siempre dentro del margen de error de la técnica. Por lo tanto, a lo largo del trabajo se presentarán indistintamente resultados obtenidos con los diferentes espectrómetros. No obstante, siempre que se compare algún parámetro para una determinada serie de muestras, las medidas corresponderán al mismo espectrómetro.

Antes de cada medida se realizó siempre una corrección de fondo, sin muestra y se tuvo cuidado al colocar la muestra para reducir en la medida de lo posible variaciones en el ambiente. También se tomaron espectros de los sustratos utilizados, de modo que restándolos del espectro total de la muestra (sustrato + película depositada), se obtiene el espectro correspondiente únicamente al material depositado.

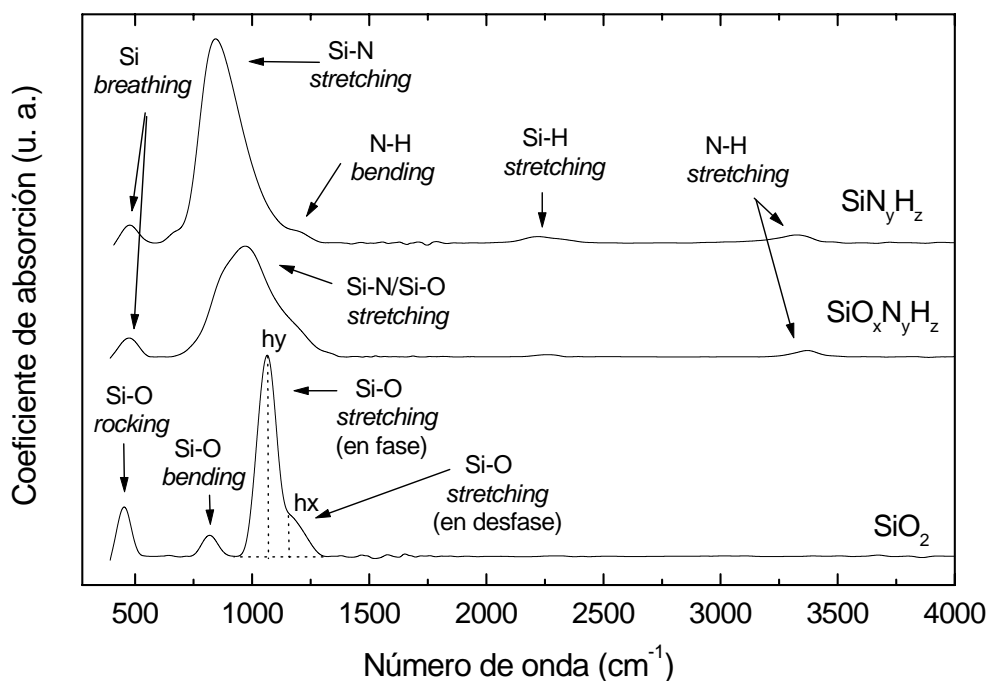


Figura 2.16. Espectros de absorción de nitruro de silicio (SiN_yH_z), oxinitruro de silicio de composición intermedia ($\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$) y óxido de silicio (SiO_2). Se indican los principales picos de absorción de estos materiales.

La figura 2.16 muestra espectros de absorción típicos para nitruro de silicio, oxinitruro de silicio de composición intermedia y óxido de silicio. En estos espectros ya se ha eliminado la señal procedente del sustrato y se ha realizado la corrección de la línea base.

A continuación se describen los principales picos de absorción y características de los espectros para cada uno de estos materiales.

- **Nitruro de silicio.**

El principal pico de absorción del nitruro de silicio corresponde al modo de vibración *stretching* antisimétrico de los enlaces Si-N. Este pico está localizado entre 830 cm^{-1} y 890 cm^{-1} , dependiendo de la composición del nitruro.²³ Un segundo pico de absorción, de actividad menos intensa, suele encontrarse entre 430 cm^{-1} y 490 cm^{-1} . Este pico se atribuye a la vibración Si *breathing* o modo Si-N *stretching* antisimétrico.^{23,24} Teniendo en cuenta la geometría de enlaces tetraédrica asociada al átomo de Si, es razonable considerar el tetraedro formado por un átomo de Si en el centro y cuatro átomos de N en los vértices como unidad estructural básica del nitruro de silicio. Este grupo molecular tiene en general nueve modos de vibración, de los cuales seis son activos en el infrarrojo y pueden agruparse en dos modos fundamentales triplemente degenerados, cuyas frecuencias de vibración para nitruro estequiométrico (Si_3N_4) son 835 cm^{-1} y 485 cm^{-1} , y corresponden a los dos picos de absorción descritos anteriormente.²⁵

En el caso de que haya incorporación de hidrógeno al material, aparecen también picos de absorción asociados a enlaces de H. Los principales modos de vibración relacionados con la presencia de H son los modos N-H *stretching*, (3335 cm^{-1}), N-H *bending* (1175 cm^{-1}) y Si-H *stretching* ($2100\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$).²³

En el espectro de ejemplo de la figura 2.16 aparecen indicados todos estos picos de absorción, que se observan en las muestras depositadas.

Los picos Si-H y N-H *stretching* son de especial interés ya que, además de la información cualitativa que proporcionan como indicadores de la presencia de estos enlaces, permiten la determinación de la concentración de H a partir del área, de acuerdo con el método propuesto por Lanford y Rand.²⁶

$$[H] = 1.36 \times 10^{17} (A_{Si-H} + 1.4A_{N-H}) \quad [2.19]$$

donde $[H]$ es la concentración de hidrógeno por unidad de superficie (átomos/cm²) y A_{Si-H} y A_{N-H} son, respectivamente, las áreas de los picos Si-H y N-H *stretching* del espectro de absorción.

Aunque este método se utiliza con frecuencia, incluso para SiO_xN_yH_z, tiene la limitación de que la espectroscopia FTIR solo es sensible al hidrógeno enlazado y existe la posibilidad de la incorporación al material de H no ligado. Por otro lado, los factores de calibración que aparecen en la ecuación 2.19 corresponden al nitrato de silicio y no se conoce la posible dependencia de estos factores con la composición del SiO_xN_yH_z.

Para la banda Si-N *stretching* no existe una calibración equivalente a la que se da en la ecuación 2.19 para las bandas Si-H y N-H. No obstante, aunque no se pueda realizar un cálculo exacto, el área de esta banda será proporcional al número de enlaces Si-N, proporcionando cierta información cuantitativa.^{27,28}

- **Óxido de silicio.**

En el espectro del óxido de silicio, también aparece un pico dominante, localizado entre 1050 cm⁻¹ y 1080 cm⁻¹. Este pico es fuertemente asimétrico y, de hecho, se debe a la contribución de dos modos de vibración. El modo Si-O *stretching* en fase, en el que el movimiento de los átomos de O está acompañado del movimiento de los átomos de Si, que da lugar a una banda estrecha, situada aproximadamente en 1075 cm⁻¹, y el modo Si-O *stretching* en desfase, en el que apenas existe movimiento de los átomos de Si, que da lugar al hombro ancho entre 1130 cm⁻¹ y 1150 cm⁻¹. Además, se observan los picos asociados a los modos Si-O *bending* (800 cm⁻¹) y Si-O *rocking* (465 cm⁻¹).²⁹

Un parámetro interesante es la relación entre la altura del hombro y el máximo del pico Si-O *stretching* (R_{IR}):

$$R_{IR} = \frac{h_x}{h_y} \quad [2.20]$$

Este parámetro está relacionado con la composición del óxido, SiO_x, de modo que si x disminuye con respecto al valor estequiométrico ($x = 2$), el parámetro R_{IR} aumenta. Así, este parámetro suele utilizarse como indicador de la composición y calidad del óxido de silicio.^{29,30}

La incorporación de H en el óxido de silicio puede dar lugar a picos de absorción asociados a las vibraciones Si-H *stretching* (2250 cm^{-1}) y O-H *stretching* (3650 cm^{-1}). En el espectro de la figura 2.16 estos dos últimos picos no aparecen ya que no se han detectado en las muestras depositadas en este trabajo. (Únicamente en una sola muestra de óxido, depositada con una presión parcial de SiH_4 relativamente alta se detectó la presencia de enlaces O-H).

- **Oxinitruro de silicio.**

El espectro del oxinitruro de silicio muestra características intermedias entre el nitruro y el óxido. Lógicamente, también aparecerán bandas de absorción asociadas a los modos Si-N y Si-O *stretching*. Dependiendo de la estructura del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, existen básicamente dos posibilidades. En el caso de que el material sea una mezcla de fases (óxido + nitruro), se observarán por separado los picos característicos de cada uno de estos dos materiales, descritos anteriormente, correspondientes a los modos de vibración de los tetraedros formados por un átomo de Si y cuatro de N o cuatro de O.³¹

Sin embargo, un caso mucho más habitual es la obtención de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ homogéneo, en el que pueden aparecer todas las posibles configuraciones tetraédricas $\text{SiO}_j\text{N}_{4-j}$, ($j = 0, 1, 2, 3, 4$), de acuerdo con el modelo de enlace aleatorio (RBM, *Random Bonding Model*), propuesto por Philipp.³² En este caso, se observa una única banda a una frecuencia intermedia entre las características del SiO_2 y el Si_3N_4 , dependiendo de la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.³³ Este resultado puede explicarse, en primera aproximación, considerando las funciones dieléctricas asociadas a los distintos tetraedros $\text{SiO}_j\text{N}_{4-j}$ y combinándolas utilizando la aproximación del medio efectivo.²⁵ Este modelo se utiliza habitualmente y también es válido para describir $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ rico en Si o en H.^{34,35} No obstante, pueden considerarse grupos moleculares más complejos para una descripción más exacta de la función dieléctrica del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ homogéneo.³⁶ (Estos resultados se explicarán con más detalle en el capítulo 4).

También es posible encontrar en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ cualquiera de las bandas asociadas a la presencia de H que se han mencionado para el nitruro y el óxido de silicio, aunque su frecuencia puede depender de la composición.

Otro parámetro de interés en la espectroscopia FTIR es la anchura de las distintas bandas de absorción, (FWHM, *Full Width at Half Maximum*). Este parámetro está relacionado con la existencia de una mayor variedad y dispersión de entornos químicos y

por tanto es un indicador del orden estructural del material. Cuanto mayor es la dispersión de entornos químicos para un determinado modo de vibración de un grupo molecular (mayor desorden), mayor será la anchura de la banda de absorción asociada a esta vibración.^{33,37} Este parámetro es especialmente útil en el caso del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, en el que hay más variedad de entornos químicos, pero también es interesante estudiarlo en el caso del óxido y el nitruro.

FTIR. Resumen

En definitiva, como hemos visto, la técnica FTIR proporciona una gran cantidad de información en la caracterización estructural del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$:

- Información cualitativa, ya que permite detectar la presencia de determinados enlaces o grupos moleculares. Por ejemplo, se puede detectar la presencia de hidrógeno ligado, en forma de enlaces Si-H, N-H u O-H.
- En el caso del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ permite determinar si existe separación de fases o si se ha obtenido un material homogéneo, ya que el espectro de absorción en estos dos casos es muy diferente.
- Para el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ homogéneo, (una sola fase), la posición de la banda de absorción Si-N/Si-O *stretching* está relacionada con la composición del material.
- Información cuantitativa. En general, el área de una banda de absorción es proporcional a la concentración de enlaces asociados a esa banda.
- Se puede determinar el contenido de H a partir del área de las bandas Si-H y N-H *stretching*, de acuerdo con la ecuación 2.19.
- La anchura de las bandas de absorción proporciona información cualitativa sobre el orden estructural del material.

2.4.2. E LIPSOMETRÍA

La elipsometría se basa en estudiar el cambio en el estado de polarización de la luz al reflejarse en la muestra analizada.

Una onda plana polarizada tiene asociado un campo eléctrico que puede descomponerse en una componente paralela al plano de incidencia y otra perpendicular (E_{ip} y E_{is}). El desfase y la relación de amplitud de estas componentes determinan el estado

de polarización de la luz. Si el desfase es de 0° o de 180° , la polarización es lineal y en cualquier otro caso elíptica (o circular si la relación de amplitudes es la unidad).

Las componentes de la onda reflejada están relacionadas con las de la onda incidente a través de los coeficientes de reflexión de Fresnel, que dependen del ángulo de incidencia y del índice de refracción del material:

$$E_{rp} = \tilde{r}_p E_{ip} \quad [2.21a]$$

$$E_{rs} = \tilde{r}_s E_{is} \quad [2.21b]$$

Las variables que se determinan en elipsometría, $\tan \Psi$ y $\cos \Delta$ están relacionadas con los coeficientes de Fresnel:³⁸

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} \quad [2.22]$$

donde

$$\tan \Psi = \left| \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} \right| \quad [2.23a]$$

representa el cociente entre las relaciones de amplitudes de las componentes de la onda incidente y reflejada y

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad [2.23b]$$

es la modificación en la diferencia de fase de las componentes de la onda al reflejarse. (δ_p es el cambio de fase de la componente E_p y δ_s el de E_s).

En el caso de que se considere el sistema compuesto por la película depositada sobre un sustrato, la onda reflejada incluye las múltiples reflexiones que se originan en la intercara entre la película y el sustrato. Si el índice de refracción del sustrato es conocido, las medidas de elipsometría permiten determinar el índice de refracción de la película y su espesor. Puesto que Ψ y Δ son funciones periódicas del espesor, es necesario tener una estimación previa de éste para resolver el problema.

El espesor de las muestras se determinó también mediante un perfilómetro Dektak, encontrándose un acuerdo razonable entre ambas medidas, dentro del margen de error del perfilómetro, (aproximadamente un 10%).

Para las medidas de elipsometría se han utilizado dos equipos diferentes: un elipsómetro Gaertner L116B (Dra. Mercedes Fernández, Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Madrid) o un elipsómetro Plasmos E2302 (*Hahn-Meitner-Institut*, Berlín). En todas las medidas se trabajó con ángulo de incidencia y detección de 70°, con luz monocromática a la frecuencia del láser de He-Ne ($\lambda = 632.8$ nm). Para la evaluación de las medidas se supone que el coeficiente de absorción del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ a la frecuencia estudiada es 0 y se determinan el espesor y la componente real del índice de refracción. Se tomaron medidas en distintos puntos de cada muestra y se tomó el promedio de todas las medidas.

2.5. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR, *ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE*)

2.5.1. EPR. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

La técnica EPR (también conocida como ESR, *Electron Spin Resonance*) se utiliza frecuentemente para la detección de defectos con actividad paramagnética en sólidos. La técnica se basa en el desdoblamiento de niveles energéticos como consecuencia de la interacción entre el espín de un electrón y un campo magnético externo. Si además se aplica un campo eléctrico de frecuencia adecuada, se produce absorción de este campo.

Un electrón que se encuentre en un estado paramagnético tiene asociado un momento magnético μ .³⁹

$$\mu = -g\mu_B m_s \quad [2.24]$$

donde:

g es el factor de desdoblamiento espectroscópico y para un electrón aislado tiene el valor $g = 2.0023$. En general el valor de g dependerá del entorno químico en que se encuentre el electrón, de modo que este factor permitirá la identificación de distintos defectos.

μ_B es el magnetón de Bohr:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1} \quad [2.25]$$

m_s es el número cuántico de espín. En principio, $m_s = \pm 1/2$.

En el caso de que se aplique un campo magnético B , la energía de interacción ΔU entre el campo y el electrón viene dada por:

$$\Delta U = -\mu B \quad [2.26]$$

Consideremos un nivel de energía U_0 en ausencia de campo magnético. Al existir dos posibles valores de m_s y por tanto dos posibles valores del momento magnético μ , al aplicar el campo B , el nivel se desdoblará en dos niveles de energías $U_0 + \Delta U$ y $U_0 - \Delta U$, cuya separación energética $2\Delta U$ es proporcional al campo magnético aplicado. La figura 2.17 muestra un esquema del proceso de desdoblamiento.

Si se aplica un campo eléctrico de frecuencia ν , se producirá absorción si la frecuencia cumple la condición de resonancia:

$$h\nu = 2\Delta U = g\mu_B B \quad [2.27]$$

ya que esta es justamente la energía correspondiente a la transición entre los dos niveles desdoblados.

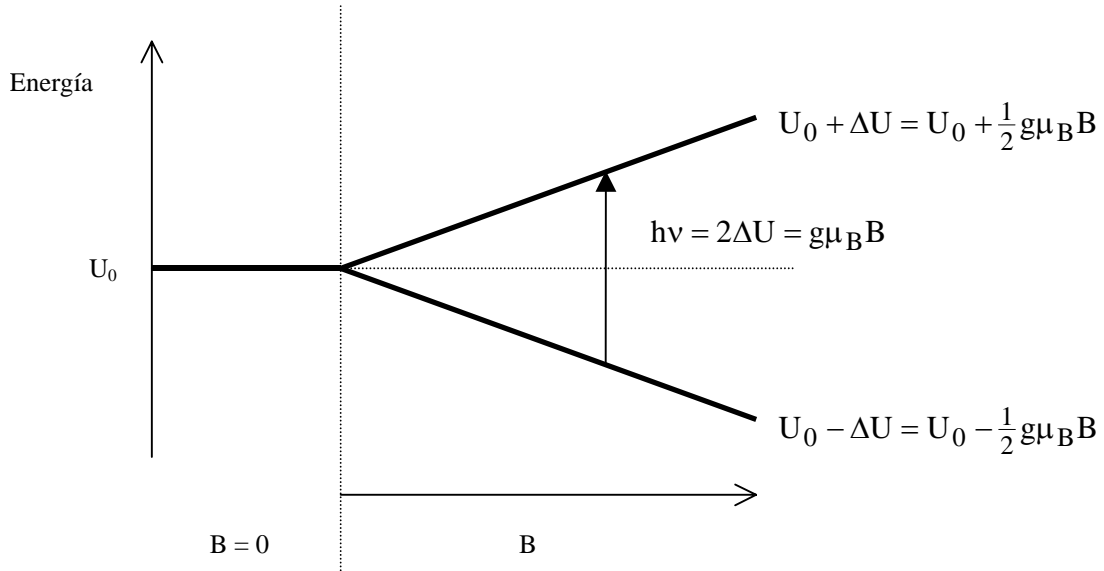


Figura 2.17. Desdoblamiento de los niveles energéticos para un electrón en estado paramagnético al aplicar un campo magnético B .

Para realizar las medidas EPR, normalmente se fija la frecuencia del campo eléctrico y se varía el valor de B . Para aquellos valores de B en los que se produce absorción del campo, se puede determinar el valor del factor g , que es característico de cada defecto, permitiendo su identificación. La densidad de defectos es proporcional a la intensidad del pico de absorción.

Cuanto mayor sea el campo magnético aplicado, mayor es el desdoblamiento y la diferencia de población de electrones entre los dos niveles es mayor, favoreciéndose la probabilidad de las transiciones desde el nivel inferior al superior. Teniendo en cuenta la condición de resonancia dada en la ecuación 2.27, esto es equivalente a que la frecuencia del campo eléctrico sea alta. Normalmente se trabaja a frecuencias de microondas, en torno a los 9.5 GHz.

Otra cuestión importante es que la potencia de microondas debe ser relativamente baja, ya que si el número de transiciones es muy elevado, se puede producir la saturación de la señal.

La explicación dada sobre el fundamento de la técnica EPR supone el caso de resonancia más sencillo posible, con un único pico de absorción. En la práctica, muchos defectos dan lugar a una estructura hiperfina como consecuencia de la interacción del

electrón con los núcleos cercanos.⁴⁰ En este caso, para un único defecto se encuentran distintos picos de absorción localizados a distintos valores de g .

2.5.2. D EFECTOS PARAMAGNÉTICOS EN $\text{SiN}_x\text{:H}$ Y SiO_2

La tabla II.3 muestra un resumen de los defectos más importantes que pueden encontrarse en el $\text{SiN}_x\text{:H}$ y el SiO_2 .

Defectos en $\text{SiN}_x\text{:H}$

El principal defecto en el $\text{SiN}_x\text{:H}$ es el enlace colgante de silicio, o centro K. En principio, la configuración de este defecto es $\text{N}_3\equiv\text{Si}\uparrow$, aunque, en general, existen configuraciones del tipo $\text{Si}_j\text{N}_{3-j}\equiv\text{Si}\uparrow$, con $j = 0, 1, 2, 3$.⁴¹ Para el caso en que $j = 0$, el factor g tiene el valor $g = 2.0028$. En el caso opuesto ($j = 3$) el defecto es el característico del silicio amorfo y $g = 2.0055$. En este último caso, este defecto también se denomina centro D.⁴² En general, el enlace colgante de Si en el $\text{SiN}_x\text{:H}$ se detectará en posiciones intermedia entre $g = 2.0028$ y $g = 2.0055$, dependiendo de las contribuciones de las distintas configuraciones.

Otro defecto que a veces aparece en el $\text{SiN}_x\text{:H}$ es el enlace colgante de N. No obstante, este defecto sólo se detecta en muestras ricas en N y normalmente tras tratamientos de recocido y radiación UV. Este defecto tiene una estructura hiperfina de tres líneas característica, localizada en torno a $g \approx 2.005$.^{43,44}

MATERIAL	DEFECTO		ESTRUCTURA	FACTOR g
$\text{SiN}_x\text{:H}$	Centro K ⁴¹		$\text{N}_3\equiv\text{Si}\uparrow$	$g = 2.0028$
	Centro D ^{41,42}		$\text{Si}_3\equiv\text{Si}\uparrow$	$g = 2.0055$
	Enlace colgante de N ^{43,44}		$\text{Si}_2=\text{N}\uparrow$	$g \approx 2.005$ (estructura fina con tres líneas)
SiO_2	Centro E ⁴⁵	E'_γ	$\text{O}_3\equiv\text{Si}\uparrow + \text{Si}\equiv\text{O}_3$	$g_1 = 2.0018$ $g_2 = 2.0006$ $g_3 = 2.0003$
		E'_s	$\text{O}_3\equiv\text{Si}\uparrow$	$g_1 = 2.0018$ $g_2 = g_3 = 2.0003$

	Centro P_b^{40}	Si (111)	P_b	$Si_3 \equiv Si \uparrow$ (en la intercara Si/SiO ₂)	$g_1 = g_2 = 2.0081$ $g_3 = 2.0014$
		Si (100)	P_{b0}		$g_1 = g_2 = 2.0087$ $g_3 = 2.0015$
			P_{b1}		$g_1 = 2.0076$ $g_2 = 2.0052$ $g_3 = 2.0012$

Tabla II.3. Resumen de los defectos paramagnéticos más importantes en SiN_x:H y SiO₂.

Defectos en SiO₂

El centro más importante en el SiO₂ es el enlace colgante de silicio, o centro E'. Aunque existen muchas variantes de este defecto,⁴⁵ las más significativas son las indicadas en la tabla II.3.

Un defecto característico de la intercara Si/SiO₂ es el centro P_b, que corresponde a un enlace de Si del sustrato no saturado. Los valores de g, como se muestra en la tabla, dependen de la orientación del sustrato de Si.⁴⁰

2.5.3. EPR. APLICACIÓN DE LA TÉCNICA AL SiO_xN_yH_z

Teniendo en cuenta los defectos habituales en el SiN_x:H y el SiO₂, es razonable que en el caso del SiO_xN_yH_z el enlace colgante de Si también sea el defecto más importante. El factor g tomará, en general, los valores característicos del SiN_x:H_z y el SiO₂ o valores intermedios.

En principio, también es posible que aparezca cualquiera de los otros defectos que aparecen en la tabla II.3.

Las medidas de EPR se realizaron con un espectrómetro Bruker modelo ESP 300E de banda X. La potencia de radiación de microondas fue de 0.5 mW, suficientemente baja para evitar la saturación de la señal. La densidad de defectos se determinó utilizando como referencia un estándar *weak pitch*, suministrado por la compañía Bruker. Estas medidas fueron realizadas por los doctores Fernando López y David Bravo, del Departamento de Física de Materiales, de la U.A.M.

El espesor de las muestras depositadas para las medidas de EPR fue de 3000 - 5000 Å. Además, las muestras se cortaron en 5 tiras y se apilaron para conseguir

espesores en torno a $1.5 - 2.5 \mu\text{m}$, de modo que la señal de EPR fuera claramente distinguible. También se realizaron medidas sobre los sustratos para poder separar la aportación correspondiente a la película depositada. Los resultados que se presentarán en los capítulos 4 y 5 corresponden al promedio de al menos dos muestras distintas depositadas en las mismas condiciones.

2.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

2.6.1. LA ESTRUCTURA METAL – AISLANTE – SEMICONDUCTOR (MIS, *METAL – INSULATOR – SEMICONDUCTOR*)^{46,47}

La estructura MIS en equilibrio

Antes de describir las técnicas de caracterización eléctrica conviene estudiar brevemente los fundamentos de la estructura MIS.

Una estructura MIS está formada por un metal y un semiconductor separados por un aislante. El metal corresponde a la puerta de la estructura. Cuando hablamos de tensión de puerta V_g , entendemos que es la diferencia de tensión aplicada entre el metal y el semiconductor (en la práctica entre el metal de puerta y el contacto trasero).

De momento vamos a considerar el caso ideal de que no haya carga en el aislante Q_{INS} ni una distribución de estados D_{it} en la intercara entre el aislante y el semiconductor.

En realidad, estas dos magnitudes son dos de los parámetros más importantes para caracterizar la calidad del aislante, en nuestro caso $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. De hecho, las medidas SPV y las características C-V realizadas están orientadas justamente a estudiar Q_{INS} y D_{it} . Posteriormente, cuando se describa cada técnica, se estudiará el efecto de Q_{INS} y D_{it} en el comportamiento de la estructura MIS.

En equilibrio térmico el nivel de Fermi en el metal y en el semiconductor debe coincidir puesto que la probabilidad de ocupación de todos los estados de una determinada energía debe ser la misma. Normalmente la posición del nivel de Fermi en el metal y en el semiconductor aislados no coincide. Definimos la diferencia de función de trabajo ϕ_{MS} entre el metal y el semiconductor como el potencial asociado a la diferencia entre sus niveles de Fermi cuando están aislados:

$$\phi_{MS} = \frac{E_{FM0} - E_{FS0}}{-q_e} \quad [2.28]$$

E_{FM0} = Posición del nivel de Fermi en el metal aislado.

E_{FS0} = Posición del nivel de Fermi en el semiconductor aislado.

Si E_{FM0} está por encima de E_{FS0} , para que la estructura MIS se encuentre en equilibrio, debe producirse una transferencia de electrones del metal al semiconductor. Debido a la carga negativa de los electrones, esto implica que el metal queda con un potencial positivo con respecto al semiconductor. Este potencial se reparte entre el aislante (V_{INS0}) y la zona de carga espacial del semiconductor (ϕ_{S0}) y compensa la diferencia ϕ_{MS} :

$$V_{INS0} + \phi_{S0} = -\phi_{MS} \quad [2.29]$$

Este resultado implica que, en general, en ausencia de polarización ($V_g = 0$) hay una cierta caída de potencial en el semiconductor y, por lo tanto, existe una cierta curvatura de las bandas de energía.

Potencial Superficial ϕ_s

La caída de potencial en el semiconductor ϕ_s es una magnitud de gran interés. Normalmente a este potencial se le llama potencial superficial. La curvatura de las bandas en el semiconductor está determinada por el valor de ϕ_s . un valor de ϕ_s positivo representa una curvatura hacia abajo y viceversa. La magnitud de la curvatura es proporcional a ϕ_s :

$$-q_e \phi_s = E_{FiS} - E_{Fi} \quad [2.30]$$

E_{FiS} = Posición del nivel de Fermi intrínseco en la superficie en contacto con el aislante.

E_{Fi} = Posición del nivel de Fermi intrínseco en el interior del semiconductor.

Estructura MIS polarizada

Consideremos ahora que se aplica una tensión de puerta V_g . Esta tensión tendrá que repartirse entre el aislante y el semiconductor, produciendo una variación en V_{INS} y ϕ_s con respecto a sus valores de equilibrio:

$$V_g = \Delta V_{INS} + \Delta \phi_s = V_{INS} - V_{INS0} + \phi_s - \phi_{S0} \quad [2.31]$$

Teniendo en cuenta 2.29:

$$V_g = V_{INS} + \phi_S + \phi_{MS} \quad [2.32]$$

Es decir, la tensión de puerta aplicada determina la caída de tensión en el aislante y en el semiconductor y, por lo tanto, la curvatura de las bandas del semiconductor.

Tensión de bandas planas V_{FB}

Una magnitud muy importante es la llamada tensión de bandas planas (V_{FB}). Se define como la tensión de puerta necesaria para que la curvatura de las bandas del semiconductor sea nula. En esta situación, y considerando de momento que no hay carga en el aislante, tanto ϕ_S como V_{INS} se anulan, por lo que, en el caso ideal, de acuerdo con 2.32:

$$V_{FB} = \phi_{MS} \quad [2.33]$$

(Más adelante estudiaremos con detalle la influencia en la tensión de bandas planas de la carga en el aislante y en la intercara aislante/semiconductor).

Cuando la tensión de puerta aplicada es la tensión de bandas planas, no hay carga neta ni el semiconductor ni en el metal. Cualquier modificación de la tensión de puerta con respecto a V_{FB} tendrá como resultado la inducción de carga en el semiconductor. Si la tensión de puerta aplicada supera el valor de V_{FB} , en la superficie del metal en contacto con

el aislante se induce una carga positiva Q_G , mientras que en el semiconductor se debe inducir una carga de signo contrario. En el caso del metal, se puede considerar siempre que la carga inducida se concentra en la superficie. En el caso del semiconductor distinguimos tres posibilidades, en función del valor de V_g : acumulación, vaciamiento e inversión. La figura 2.18 muestra un esquema del diagrama de bandas de una estructura MIS y la carga inducida en las tres regiones de polarización.

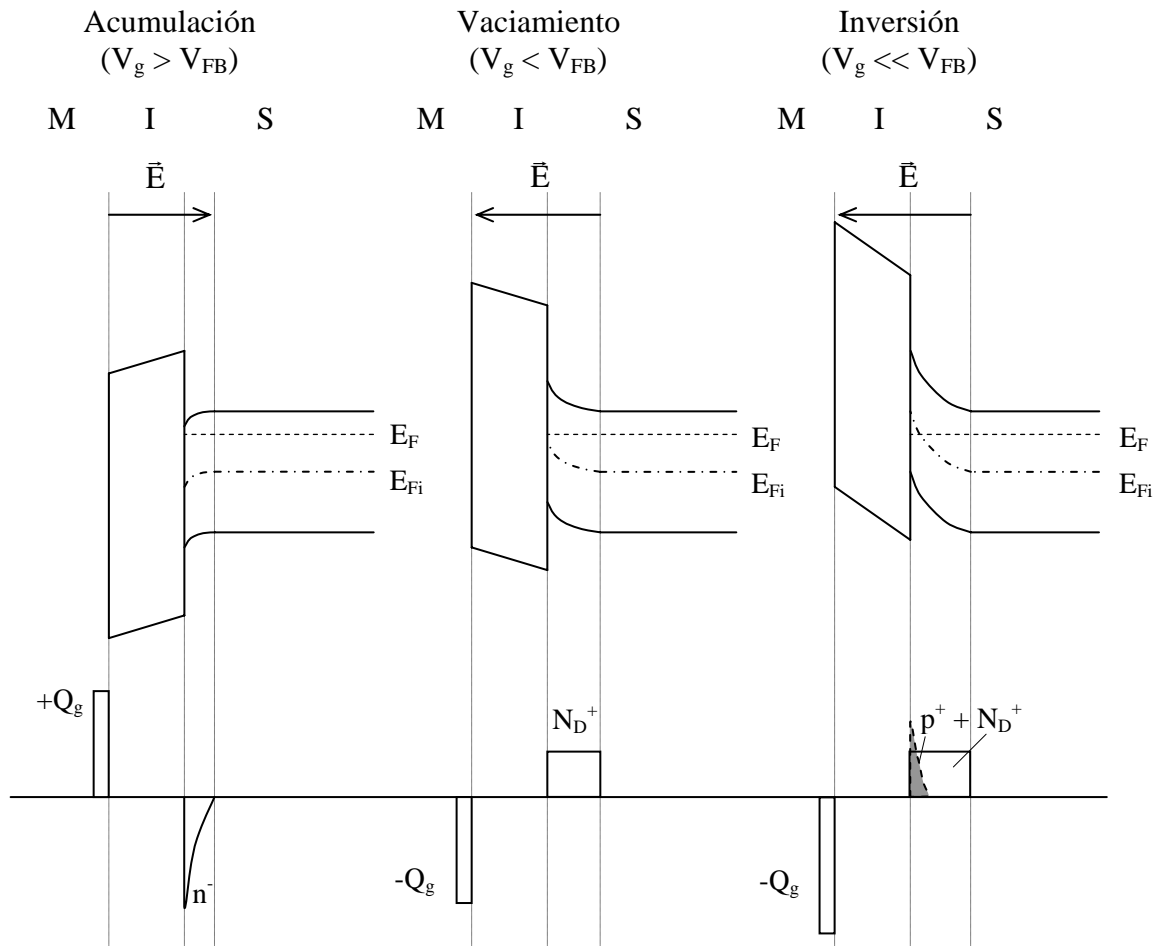


Figura 2.18. Diagrama de bandas y carga para las distintas regiones de polarización de una estructura MIS.

- **Acumulación**

Consideremos que el semiconductor es tipo n. (La discusión sería totalmente análoga para un semiconductor tipo p). Si la tensión de puerta V_g es mayor que la tensión de bandas planas V_{FB} , la carga inducida en el metal es positiva y en el semiconductor debe inducirse carga negativa. Desde un punto de vista del potencial, el potencial ϕ_s es positivo, o lo que es lo mismo, las bandas se curvan hacia abajo, dando lugar a un aumento de la concentración de electrones cerca de la superficie. La carga negativa inducida corresponde justamente a este aumento de la concentración de electrones.

En definitiva, en acumulación, la carga inducida en el semiconductor corresponde a un incremento de la concentración de portadores mayoritarios, esencialmente en la superficie del semiconductor en contacto con el aislante.

- **Vaciamiento**

Cuando V_g es menor que V_{FB} , en el metal se induce carga negativa y en el semiconductor positiva. Las bandas del semiconductor se curvan hacia arriba. En el caso de un semiconductor tipo n, esto supone una disminución de la concentración de electrones o lo que es lo mismo, la formación de una zona de vaciamiento que se extiende hacia el interior del semiconductor. La carga inducida en el semiconductor corresponde a las impurezas ionizadas en la zona de vaciamiento. Cuanto mayor es V_g , mayor es la carga inducida y mayor es la anchura de la zona de vaciamiento.

- **Inversión**

En este caso la tensión de puerta es suficientemente alta como para que el nivel de Fermi cruce el nivel de Fermi intrínseco. En el caso del semiconductor tipo n, llegaría a estar por debajo, como se muestra en la figura 2.18. En la superficie del semiconductor, los huecos dejan de ser portadores minoritarios y pasan a ser mayoritarios, produciéndose una inversión de población. Ahora la carga positiva inducida en el semiconductor se debe a las impurezas de la zona de vaciamiento y a la concentración de huecos en la superficie.

Si la tensión de puerta aplicada es suficientemente elevada como para que se verifique la condición $|\phi_s| = 2 |E_F - E_{Fi}|$, la inversión de población es tal que la concentración de huecos (electrones si el semiconductor es tipo p) en esta situación es

aproximadamente igual a la concentración original de electrones (huecos). Esta región de polarización se conoce con el nombre de fuerte inversión.

Este comportamiento de la estructura MIS en función de la tensión de puerta aplicada nos servirá más adelante para estudiar la forma de las características C-V.

2.6.2. MEDIDAS DE POTENCIAL SUPERFICIAL FOTOINDUCIDO (SPV, *SURFACE PHOTO-VOLTAGE*)

SPV. Descripción de la técnica

La técnica SPV se basa en medir la modificación de la curvatura de las bandas de un semiconductor (potencial superficial), como consecuencia de la generación de portadores al aplicar un pulso de luz. La obtención del potencial superficial en función de la tensión de puerta permite obtener la distribución energética de estados en la intercara D_{it} .

Para una tensión de puerta dada, existe una curvatura de las bandas o potencial superficial ϕ_S , de acuerdo con la ecuación 2.32.

Cuando se ilumina el semiconductor se generan pares electrón-hueco y las bandas tienden a aplanarse, disminuyendo en módulo el potencial superficial ϕ_S . Llamamos potencial superficial fotoinducido, ϕ_{PH} a la variación en el potencial superficial (o variación en la curvatura de las bandas) como consecuencia de la iluminación del semiconductor:

$$\phi_{PH} = \Delta\phi_S = \phi_{SI} - \phi_S \quad [2.34]$$

donde ϕ_{SI} es el potencial superficial al iluminar y ϕ_S el potencial superficial sin iluminar.

Si la intensidad de iluminación es suficientemente elevada, se puede conseguir que las bandas se aplanen totalmente, ($\phi_{SI} = 0$), de tal forma que el potencial fotoinducido es igual al potencial superficial con signo opuesto:

$$\phi_{PH} = -\phi_S \quad [2.35]$$

Por lo tanto, las medidas SPV, si se trabaja con una intensidad luminosa elevada, representan un modo de determinar el potencial superficial del semiconductor. Además, esta medida puede hacerse para distintas tensiones de puerta, obteniéndose la función $\phi_S(V_g)$ o $V_g(\phi_S)$.

Por otro lado, de acuerdo con la ecuación 2.32, cualquier modificación de la tensión de puerta produce una variación de la caída de tensión en el aislante y una modificación del potencial superficial:

$$dV_G = dV_{INS} + d\phi_S \quad [2.36]$$

Si se desprecian los efectos de histéresis debidos al atrapamiento de carga en el aislante, la conservación de carga implica:⁴⁸

$$dQ_G + dQ_{SE} + dQ_{it} = 0 \quad [2.37]$$

siendo Q_G la carga en el electrodo de puerta, Q_{SE} la carga en la zona de carga espacial del semiconductor y Q_{it} la carga asociada a los estados de intercara entre el semiconductor y el aislante.

La carga en la puerta Q_G está relacionada con la capacidad del aislante C_{INS} :

$$C_{INS} = \frac{dQ_G}{dV_{INS}} \quad [2.38]$$

mientras que la carga en los estados de superficie depende directamente de la distribución energética de estados de intercara D_{it} :

$$dQ_{it} = -q_e^2 D_{it} d\phi_S \quad [2.39]$$

Haciendo uso de las ecuaciones 2.36 – 2.39, se encuentra una relación entre la distribución de estados D_{it} y la función $V_g(\phi_S)$:^{48,49}

$$q^2 D_{it} = C_{INS} \left(\frac{dV_g}{d\phi_S} - 1 \right) + \frac{dQ_{SE}}{d\phi_S} \quad [2.40]$$

La función $V_g(\phi_S)$ se determina mediante las medidas de SPV, como se ha explicado anteriormente, y el segundo término corresponde a la capacidad asociada al semiconductor y puede calcularse si se conoce el dopado.

De este modo, las medidas de SPV permiten determinar la distribución energética de estados en la intercara aislante/semiconductor.

La gran ventaja que ofrece esta técnica es que no requiere electrodos en la muestra analizada, con lo cual, cualquier problema asociado al depósito de los contactos metálicos se elimina.

La figura 2.19 muestra un esquema del fundamento de la técnica y del montaje experimental.

SPV. Realización de las medidas

Para las medidas de SPV se utilizó una estructura MIS especial,⁴⁹ tal y como se muestra en el esquema de la figura 2.19. La muestra se sitúa entre una placa metálica con contactos para permitir la polarización y una lámina de mica aislante, de $38\mu\text{m}$ de espesor. La mica está en contacto con un electrodo de óxido conductor transparente (TCO, *Transparent Contact Oxide*), a través del cual se aplica el pulso de luz, ($\Delta t = 150\text{ ns}$, $\lambda = 904\text{ nm}$).

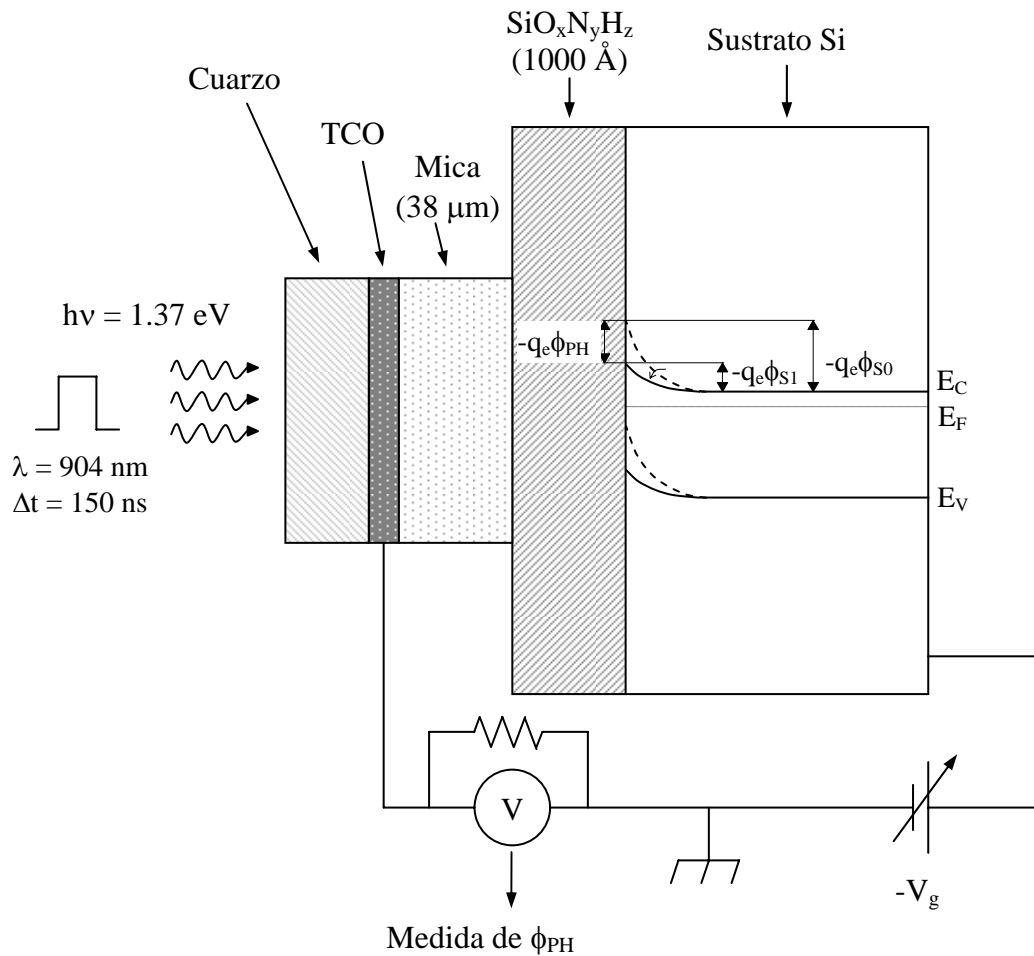


Figura 2.19. Esquema de la realización de medidas SPV en el sistema $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z/\text{Si}$.

Las medidas se realizaron en las instalaciones del *Hahn-Meitner-Institut* de Berlín, con la colaboración del Dr. K. Kliefoth.

Debido a que la capacidad de la lámina de mica es mucho menor que la de la película de oxinitruro depositada, es necesario aplicar tensiones de puerta muy elevadas para conseguir un barrido adecuado del potencial superficial. Se trabajó con una fuente capaz de generar tensiones de ± 1200 V.

El potencial fotoinducido se mide con un electrómetro o un osciloscopio digital, con una impedancia de entrada muy alta.

El programa de análisis de datos empleado introduce la corrección del potencial de Demmer y también tiene en cuenta la posibilidad de que las bandas no se aplanen completamente al aplicar el pulso de luz.⁴⁹

Las muestras empleadas para la caracterización SPV se depositaron sobre sustratos de baja resistividad, con espesores en torno a 1000 Å. Posteriormente se depositaron electrodos en estas mismas muestras para la caracterización C-V.

2.6.3. MEDIDAS DE CAPACIDAD FRENTE A Tensión DE PUERTA (CARACTERÍSTICAS C-V)

Características C-V de una estructura MIS ideal

En general podemos definir dos capacidades para una estructura MIS: la capacidad estática C_{STAT} y la capacidad diferencial C :

$$C_{STAT} = \frac{Q_g}{V_g} \quad ; \quad C = \frac{dQ_g}{dV_g} \quad [2.41]$$

siendo Q_g la carga en la puerta y V_g la tensión de puerta. En la caracterización de estructuras MIS, nos interesa la capacidad diferencial C , que relaciona las variaciones de carga frente a las variaciones de tensión, ya que se trabaja con pequeña señal de alterna. En lo sucesivo, hablaremos simplemente de capacidad refiriéndonos a la capacidad diferencial.

Puede demostrarse que desde el punto de vista de pequeña señal la capacidad total de una estructura MIS puede describirse mediante el circuito equivalente de la figura 2.20.⁴⁶

El circuito corresponde a la asociación en serie de la capacidad del aislante C_{INS} , con una capacidad variable C_{SE} , asociada al semiconductor, que depende de la tensión de

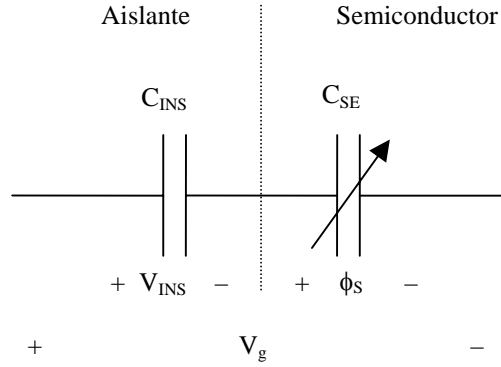


Figura 2.20. Circuito equivalente de una estructura MIS ideal para pequeña señal.

puerta.

Debido a C_{SE} , la capacidad total depende de la tensión de puerta aplicada. Por otro lado, la respuesta del semiconductor depende de la frecuencia de la pequeña señal. Vamos a distinguir dos casos: baja frecuencia y alta frecuencia.

- **Baja frecuencia**

En acumulación existe una elevada concentración de mayoritarios en la superficie del semiconductor. Las variaciones de carga en el semiconductor corresponden a variaciones en esta concentración de mayoritarios y la capacidad C_{SE} asociada es muy elevada, mucho mayor que la del aislante C_{INS} . La capacidad total será por tanto aproximadamente la del aislante.

En la región de vaciamiento, C_{SE} es la capacidad de la zona de vaciamiento en el semiconductor. Si el semiconductor es tipo n, a medida que la tensión de puerta disminuye, la anchura de esta zona aumenta, disminuyendo C_{SE} . En esta región C_{SE} alcanza valores inferiores a C_{INS} produciéndose una disminución en la capacidad total.

Finalmente, cuando se alcanza la inversión, nuevamente las variaciones de tensión provocan variaciones de carga (esta vez minoritarios) en la superficie del semiconductor y la zona de vaciamiento apenas aumenta. Si la concentración de minoritarios es suficientemente elevada (fuerte inversión), nuevamente la capacidad total es la correspondiente al aislante, igual que en el caso de acumulación.

- **Alta frecuencia**

El comportamiento en alta frecuencia es el mismo que en baja frecuencia, excepto en la región de inversión. Las variaciones en la concentración de minoritarios están asociadas a procesos de difusión o de generación y recombinación en la zona de vaciamiento. Los tiempos característicos asociados a estos procesos para los minoritarios son largos en comparación con los de los mayoritarios. Si la señal aplicada es de alta frecuencia, su periodo es más corto que el tiempo de respuesta de los minoritarios, de modo que no pueden responder a la señal. La capacidad observada, por tanto, es la mínima capacidad posible, correspondiente a la máxima anchura de la zona de vaciamiento.

La figura 2.21 muestra la curva teórica para una estructura MIS ideal. C_{LF} representa la capacidad a baja frecuencia y C_{HF} a alta frecuencia.

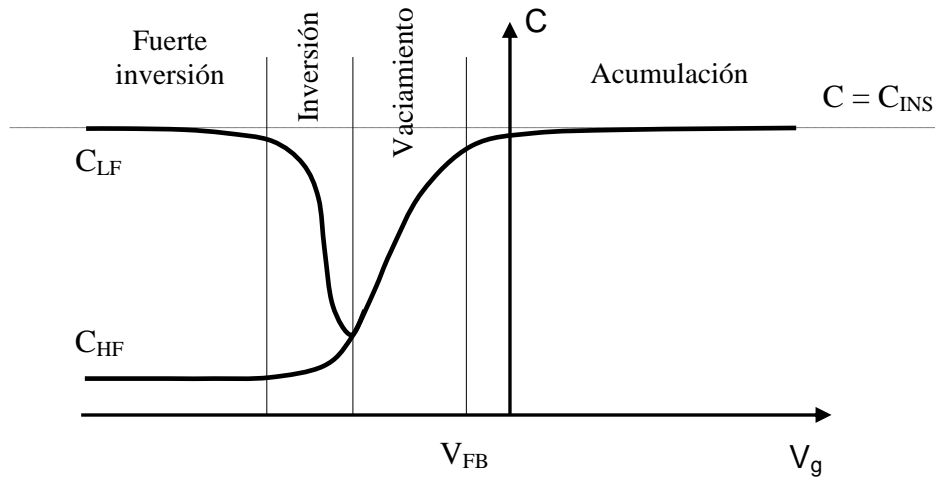


Figura 2.21. Características C-V para una estructura MIS ideal. (Semiconductor tipo n).

Efecto de la carga en el aislante Q_{INS}

En la práctica, debido a limitaciones de los procesos de fabricación, siempre existen defectos en el aislante que tienen como consecuencia la presencia de una cierta carga Q_{INS} . Existen tres tipos de carga en el aislante:⁴⁶ carga fija, carga atrapada y carga móvil.

La carga fija es la que permanece en el aislante al finalizar el proceso de fabricación. Esta carga está localizada muy cerca de la intercara entre el aislante y el semiconductor. A efectos prácticos se puede modelar como una densidad superficial de carga situada en la intercara.

La carga atrapada se debe normalmente a la inyección de electrones o huecos de alta energía en el aislante. Esta carga suele concentrarse en las intercaras metal/aislante y aislante/semiconductor. El atrapamiento de carga puede dar lugar a fenómenos de histéresis durante las medidas C-V. Este efecto se discute más adelante.

Por último, la carga móvil se debe a la presencia de iones alcalinos, como Na^+ y K^+ .

La presencia de esta carga Q_{INS} en el aislante da lugar a una modificación de las características C-V. En el caso de que $V_g = 0$, en el semiconductor debe inducirse una carga de signo opuesto a Q_{INS} . Si ahora consideramos la condición de bandas planas, la tensión V_g aplicada debe compensar el efecto de ϕ_{MS} , igual que en el caso ideal, pero también la carga inducida en el semiconductor por la presencia de Q_{INS} . Puesto que la tensión de puerta induce en el semiconductor carga de signo opuesto a su valor, la tensión de bandas planas se desplaza en sentido opuesto al signo de Q_{INS} . En general, la tensión de bandas planas teniendo en cuenta el efecto de Q_{INS} viene dada por:⁴⁶

$$V_{FB} = \phi_{MS} - \frac{\hat{x}Q_{INS}}{\epsilon_{INS}} \quad [2.42]$$

donde ϵ_{INS} es la permitividad del aislante y \hat{x} es una distancia promedio característica de la distribución de carga en el aislante:

$$\hat{x} = \frac{\int_0^{x_0} x n_0(x) dx}{\int_0^{x_0} n_0(x) dx} \quad [2.43]$$

donde $x = 0$ corresponde a la intercara metal/aislante y $x = x_0$ a la intercara

aislante/semiconductor. $n_0(x)$ es la distribución de carga en el aislante:

$$Q_{INS} = q_e \int_0^{x_0} n_0(x) dx \quad [2.44]$$

En el caso de que Q_{INS} esté localizada en la intercara aislante/semiconductor (como en el caso del sistema SiO_2/Si) la distancia \hat{x} coincide con el espesor del óxido y la ecuación 2.42 se simplifica:

$$V_{FB} = \phi_{MS} - \frac{Q_{INS}}{C_{INS}} \quad [2.45]$$

Una característica importante de Q_{INS} es que su valor, salvo efectos de atrapamiento de carga, no depende de la tensión de puerta aplicada. Esto significa que las características C-V se verán desplazadas, de acuerdo con las ecuaciones 2.42 y 2.45, pero su forma no se verá modificada.

La figura 2.22 muestra el efecto de Q_{INS} para un semiconductor tipo n.

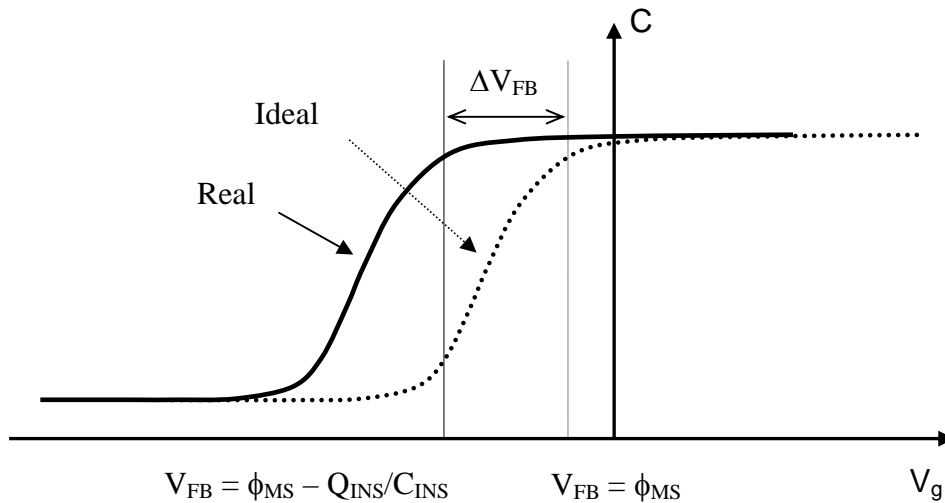


Figura 2.22. Desplazamiento en la características C-V como consecuencia de la presencia de carga Q_{INS} en el aislante. (Semiconductor tipo n, $Q_{INS} > 0$).

Efecto de los estados en la intercara aislante/semiconductor, D_{it}

La intercara entre el aislante y el semiconductor siempre tiene asociada una cierta distribución de estados D_{it} , cuya energía se encuentra dentro de la banda prohibida y que también pueden tener una carga asociada (Q_{it} , carga de intercara). Estos estados de intercara tienen la capacidad de intercambiar portadores con el semiconductor, de modo que su estado de ocupación (y por tanto su estado de carga) se modifica si cambia el nivel de Fermi.

Los estados de intercara pueden ser de dos tipos: donores y aceptores. Los estados donores son neutros cuando están ocupados y pueden donar un electrón quedando con carga positiva. Los estados aceptores, por el contrario, son neutros cuando están vacíos y cuando aceptan un electrón pasan a tener carga negativa. Los estados donores con energía por debajo del nivel de Fermi (ocupados) son neutros y aquellos con energía mayor tienen carga positiva. Los estados aceptores con energía mayor que el nivel de Fermi (vacíos) son neutros y aquellos con energía menor tienen carga negativa.

Al polarizar la estructura MIS se producirá una modificación de la posición del nivel de Fermi del semiconductor y el estado de ocupación de los estados de intercara y la carga asociada cambiarán.

Supongamos una distribución de estados de intercara D_{it} tal que cuando la tensión de puerta aplicada es la tensión de bandas planas todos los estados de intercara son neutros

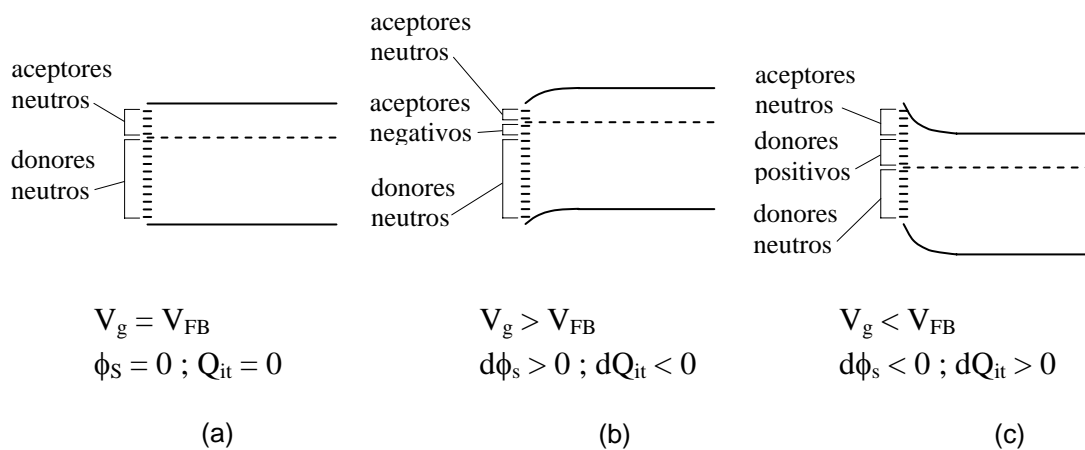


Figura 2.23. Modificación de la carga de los estados de intercara al aplicar una tensión de puerta a la estructura MIS.

($Q_{it} = 0$); es decir, los estados por debajo del nivel de Fermi son donores (ocupados) y los estados por encima (vacíos) son aceptores. Esta situación se representa en la figura 2.23a.

Si se aplica una tensión de puerta mayor que la tensión de bandas planas (figura 2.23b) las bandas se curvan hacia abajo (ϕ_s aumenta) y la posición del nivel de Fermi en el semiconductor se desplaza con respecto a la posición en la situación de bandas planas, de modo que parte de los estados de intercara aceptores se llenan, quedando con carga negativa. En general, se produce una disminución de la carga de intercara Q_{it} .

Por el contrario, cuando se aplica una tensión menor que la tensión de bandas planas (figura 2.23c), las bandas se curvan hacia arriba (ϕ_s disminuye) y el nivel de Fermi se desplaza en sentido contrario y parte de los estados donores ceden electrones, quedando con carga positiva. En este caso, se produce un aumento de Q_{it} .

Obsérvese que el signo de la variación de Q_{it} (aumento o disminución) es independiente del tipo de estados (donores o aceptores) que se encuentren por encima y por debajo del nivel de Fermi. Al aplicar tensiones de puerta por encima de V_{FB} , en general se llenarán estados. Esto puede significar que estados aceptores neutros pasan a tener carga negativa o que estados donores con carga positiva pasan a estado neutro. En cualquier caso Q_{it} disminuye. Se puede razonar de forma análoga cuando $V_g < V_{FB}$. Al vaciar estados, o bien estados donores pasan de estado neutro a estado con carga positiva, o bien estados aceptores con carga negativa pasan a estado neutro y Q_{it} aumenta.

Además, esta variación de la carga Q_{it} tiene el mismo signo que la variación de carga en el semiconductor al curvarse las bandas.

Se define la capacidad C_{it} asociada a los estados de intercara:

$$C_{it} = -\frac{dQ_{it}}{d\phi_s} \quad [2.46]$$

Puesto que Q_{it} se suma a la carga del semiconductor Q_{SE} , en el circuito equivalente para pequeña señal, C_{it} aparecerá en paralelo con C_{SE} , como muestra la figura 2.24.

Un primer efecto de los estados de intercara, de acuerdo con el circuito de la figura 2.24, es un aumento de la capacidad mínima que se alcanza en la curva de baja frecuencia.

Por otro lado, aunque a alta frecuencia los estados de intercara no respondan con variaciones de carga, sí tienen una cierta carga Q_{it} asociada dependiente de la tensión de puerta V_g .

Sea Q_g la carga inducida en el metal para un determinado valor de V_g .

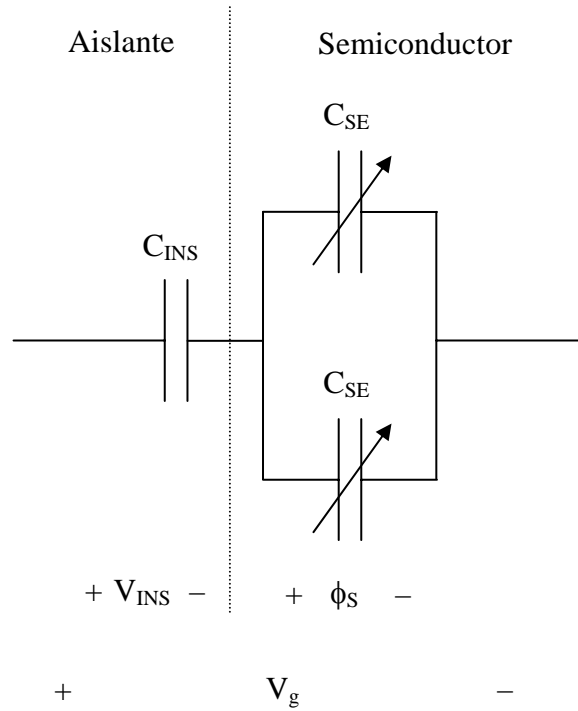


Figura 2.24. Circuito equivalente para pequeña señal de una estructura MIS, incluyendo el efecto de D_{it} .

Debe cumplirse:

$$Q_g = -(Q_{it} + Q_{SE}) \quad [2.47]$$

siendo Q_{SE} la carga inducida en el semiconductor.

Puesto que Q_{it} y Q_{SE} tienen el mismo signo para una determinada curvatura de las bandas, el efecto de los estados de intercara es que la carga Q_{SE} correspondiente a un determinado valor de V_g disminuye (en módulo). Por lo tanto, para conseguir una determinada curvatura de las bandas (acumulación, fuerte inversión, etc.) se necesita una tensión de puerta mayor. El resultado es que la característica C-V se ensancha, como se muestra en la figura 2.25.

En la figura 2.23a se supuso que para una tensión de puerta igual a la tensión de bandas planas la carga de intercara Q_{it} es nula. En estas condiciones la presencia de una distribución de estados de intercara D_{it} no tiene efecto en el valor de V_{FB} , como se muestra en la figura 2.25.

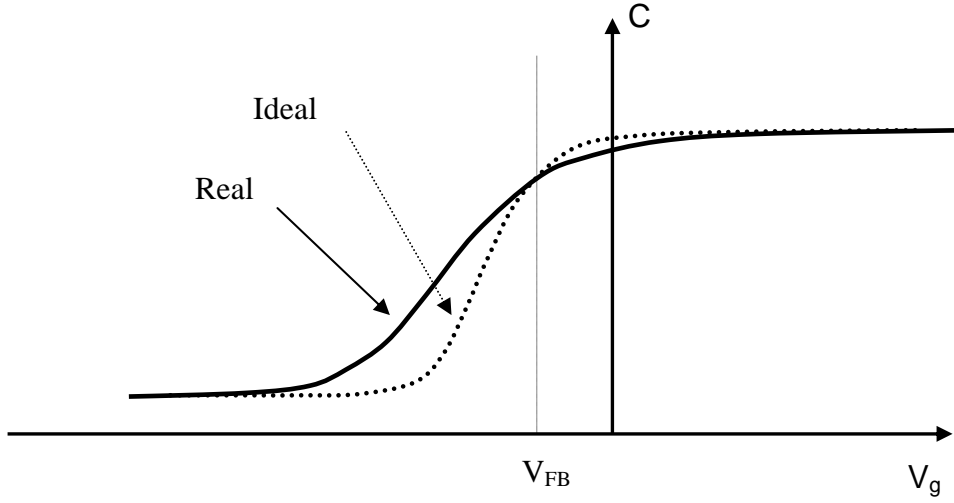


Figura 2.25. Ensanchamiento de la características C-V como consecuencia de la presencia de una distribución de estados de intercara D_{it} . (Semiconductor tipo n).

Sin embargo, en general, para $V_g = V_{FB}$ (y por tanto $\phi_s = 0$) los estados de intercara pueden tener asociada una carga Q_{it} no nula. Esta carga se debe a estados donores por encima del nivel de Fermi (vacíos) y a estados aceptores por debajo del nivel de Fermi (ocupados). Sea $Q_{it}(\phi_s=0)$ la carga de intercara en la situación de bandas planas. Para alcanzar esta situación, debe haberse aplicado una tensión de puerta capaz de inducir esta carga $Q_{it}(\phi_s=0)$. Puesto que la carga está situada en la intercara, esta tensión de puerta sería justamente $-Q_{it}(\phi_s=0) / C_{INS}$. En definitiva, la presencia de estados de intercara, además del ensanchamiento de la característica C-V, también puede producir un desplazamiento en el valor de la tensión de bandas planas. La ecuación 2.45, que tiene en cuenta el efecto de Q_{INS} , puede generalizarse para incluir el efecto de D_{it} :⁴⁶

$$V_{FB} = \phi_{MS} - \frac{Q_{INS}}{C_{INS}} - \frac{Q_{it}}{C_{INS}} \quad [2.48]$$

Efecto del atrapamiento de carga. Histéresis

Cuando la tensión de puerta aplicada supera un cierto valor umbral pueden producirse fenómenos de inyección de portadores de alta energía (portadores “calientes”)

desde el semiconductor al aislante. Los portadores inyectados son de signo opuesto a la tensión aplicada (electrones si $V_g > 0$ y viceversa).^{46,50} Una vez en el aislante, estos portadores pueden quedar atrapados produciéndose una modificación de la carga en el aislante Q_{INS} . De acuerdo con lo discutido anteriormente, el atrapamiento de carga en el aislante resulta en un desplazamiento de la tensión de bandas planas.

Cuando se realizan medidas C-V, este desplazamiento de las características da lugar a ciclos de histéresis cuando se mide desde acumulación a inversión y seguidamente de inversión a acumulación. En el caso de un semiconductor tipo n, acumulación corresponde a tensiones de puerta positivas y las características se desplazan a tensiones mayores. Por el contrario, en inversión V_g es negativa y la característica se desplaza hacia tensiones menores.

Determinación de D_{it} a partir de la característica C-V de alta frecuencia

El método de alta frecuencia, también conocido como método de Terman,⁵¹ consiste en comparar la característica de alta frecuencia medida con una curva teórica. A partir de la diferencia se deduce la distribución de estados de intercara D_{it} .

Puesto que C_{it} en alta frecuencia se anula, la capacidad medida es la asociación en serie de la capacidad del aislante C_{INS} y la del semiconductor C_{SE} , igual que en el caso ideal de que no exista D_{it} . Sin embargo, como C_{SE} depende de la curvatura de las bandas (ϕ_s), la capacidad real sólo será igual a la ideal cuando la curvatura de las bandas sea la misma.

Si el dopado del semiconductor es conocido, es posible determinar la función $C_{SE}(\phi_s)$ correspondiente al caso ideal. Ahora bien, de acuerdo con lo explicado, una medida real de C_{SE} corresponde al mismo valor de ϕ_s que en la función ideal. De este modo, si se mide C_{SE} en función de V_g , se puede obtener la función $V_g(\phi_s)$, igual que en el caso de las medidas SPV. Conocida esta función, la distribución de estados de intercara D_{it} se obtiene a partir de la ecuación 2.40.

La principal limitación de este método reside en la necesidad de determinar la curva teórica $C_{SE}(\phi_s)$, para lo cual sería necesario conocer el perfil de dopado del semiconductor. Normalmente el cálculo de esta función puede introducir errores en la determinación de D_{it} . Por otro lado tiene la ventaja de que no es necesario medir la característica C-V a baja frecuencia, que en algunas ocasiones, sobre todo si la corriente de fugas es elevada, puede presentar dificultades.

El método de alta y baja frecuencia

Teniendo en cuenta el circuito equivalente de la figura 2.24 y que C_{it} se anula a alta frecuencia, las capacidades medidas a baja (C_{LF}) y alta frecuencia (C_{HF}) serán:

$$\frac{1}{C_{LF}} = \frac{1}{C_{INS}} + \frac{1}{C_{SE} + C_{it}} \quad [2.49a]$$

$$\frac{1}{C_{HF}} = \frac{1}{C_{INS}} + \frac{1}{C_{SE}} \quad [2.49b]$$

de donde se obtiene, eliminando C_{SE} :

$$\frac{1}{C_{it}} = \left(\frac{1}{C_{LF}} - \frac{1}{C_{INS}} \right)^{-1} - \left(\frac{1}{C_{HF}} - \frac{1}{C_{INS}} \right)^{-1} \quad [2.50]$$

De este modo, si se miden simultáneamente C_{LF} y C_{HF} para una determinada tensión de puerta, se puede determinar la capacidad asociada a los estados de intercara. La distribución D_{it} , de acuerdo con las ecuaciones 2.39 y 2.46 viene dada por:

$$D_{it} = \frac{C_{it}}{q_e^2} \quad [2.51]$$

Por otro lado, a partir de la característica de baja frecuencia se puede relacionar la tensión de puerta aplicada con ϕ_s ,⁴⁶ de modo que se obtiene la distribución energética de estados de intercara D_{it} .

Este método evita la necesidad de obtener una curva teórica para la capacidad del semiconductor, por lo que no es necesario conocer el dopado.

Realización de las medidas C-V

Para determinar la densidad de estados de intercara D_{it} se han utilizado los dos métodos descritos anteriormente. En todas las medidas las muestras se situaron en una estación de puntas. Para las medidas de alta y baja frecuencia se utilizó el sistema Model82 de Keithley, que consta de un medidor C-V de baja frecuencia (modelo 595), otro de alta (modelo 590), una fuente de tensión (modelo 230) y un acoplador (modelo 5951).

En la figura 2.26 se muestra un esquema de las conexiones entre los distintos aparatos.

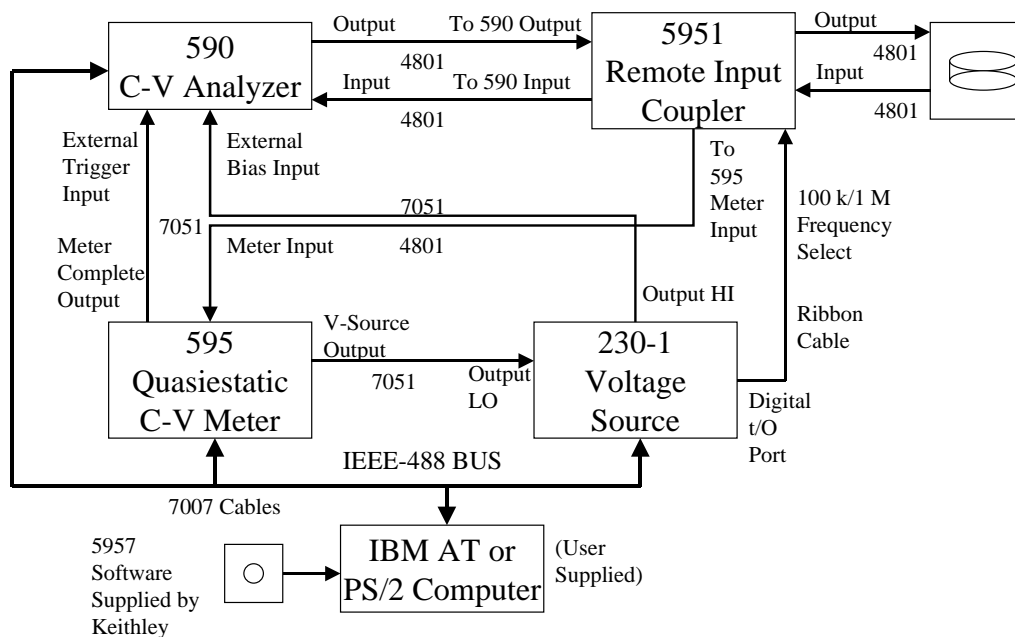


Figura 2.26. Diagrama de bloques de las conexiones entre los distintos aparatos del sistema Model82 de Keithley.

El acoplador 5951 conecta los medidores 590 y 595 y la estructura que se desea caracterizar. La estación de puntas donde se sitúa la muestra se encuentra dentro de una caja metálica, que evita la influencia de la luz en las medidas y sirve como apantallamiento. La conexión entre el acoplador y la estación de puntas se realiza mediante dos cables BNC; uno se conecta al sustrato y otro a la puerta. La malla exterior de cada cable se conecta a la caja metálica y al chasis del acoplador.

Para la aplicación del método de alta frecuencia sólo se utilizó el medidor 590. Las muestras en las que se aplicó este método se caracterizaron en el *Hah-Meitner-Institut* de Berlín, con la colaboración del Dr. W. Füssel y B. Steudel.

2.7. REFERENCIAS

¹S. García. “Láminas delgadas de $\text{SiN}_x\text{:H}$ y SiO_x depositadas mediante la técnica ECR-CVD para su aplicación en estructuras MIS”. Tesis doctoral, Dpto. Física Aplicada III, Fac. CC. Físicas, UCM (1996).

²J. F. O’Hanlon. “A user’s guide to vacuum technology”, John Wiley & Sons (1980).

- ³W. R. Runyan, K. E. Bean. "Semiconductor Integrated Circuit Processing Technology", Addison-Wesley Publishing Company (1990).
- ⁴P. Singer, Semiconductor International. **Octubre 1995**, 88 (1995).
- ⁵V. K. Bhat, K. N. Bhat, A. Subrahmanyam. Semicond. Sci. Technol. **15**, 883 (2000).
- ⁶F. L. Martínez Viviente. "Estudio de la estabilidad térmica del a-SiN_x:H producido mediante la técnica de plasma ECR-CVD". Tesis doctoral, Dpto. Física Aplicada III, Fac. CC. Físicas, UCM (2000).
- ⁷S. García, J. M. Martín, M. Fernández, I. Mártil, G. González-Díaz. Philos. Mag. B **73**, 487 (1996).
- ⁸F. L. Martínez, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, B. Selle, I. Sieber. J. Appl. Phys. **86**, 2055 (1999).
- ⁹R. Hezel, N. Lieske. J. Appl. Phys. **51**, 2566 (1980).
- ¹⁰Y. Yoriome. Thin Solid Films **115**, 135 (1984).
- ¹¹D. E. Ramaker. "Chemistry and Physics of Solid Surfaces, Vol. IV", Springer (1982).
- ¹²S. S. Chao, J. E. Tyler, D. V. Tsu, G. Lucovsky, M. J. Mantini. J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1283 (1987).
- ¹³N. Lieske, R. Hezel. Thin Solid Films **61**, 217 (1979).
- ¹⁴G. F. Bastin, H. J. M. Heijligers. Scanning **12**, 225 (1990).
- ¹⁵J. L'Ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chabbal, L. Deschenes, J. P. Labrie, B. Terrault, J. G. Martel, R. St. Jacques. J. Appl. Phys. **47**, 381 (1976).
- ¹⁶J. P. Stoquert, G. Guillaume, M. Hage-Ali, J. J. Grob, C. Ganter, P. Siffert. Nucl. Instr. Meth. B **44**, 184 (1989).
- ¹⁷W. Assmann. Nucl. Instr. Meth. B **64**, 267, (1992).
- ¹⁸W. Bohne, J. Röhrich, G. Röschert. Nucl. Instr. Meth. B **136-138**, 633 (1998).
- ¹⁹M. Wielunski, H. Bubert, R. P. H. Garten. Nucl. Instr. Meth. B **111**, 115 (1996).
- ²⁰W. Bohne, W. Fuhs, J. Röhrich, B. Selle, G. González-Díaz, I. Mártil, F. L. Martínez, A. del Prado. Surf. Interface Anal. **30**, 534 (2000).
- ²¹M. E. Adel, O. Amir, R. Kalish, L. C. Feldman. J. Appl. Phys. **66**, 3248 (1989).
- ²²H. Ibach, H. Lüth. "Solid State Physics, An Introduction to Theory and Experiment", Springer Verlag (1993).
- ²³D. V. Tsu, G. Lucovsky, M. J. Mantini. Phys. Rev. B **33**, 7069 (1986).
- ²⁴E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard, J. C. Bruyère, S. Poulin, S. C. Gujrathi. Phys. Rev. B **38**, 8171 (1988).
- ²⁵T. S. Eriksson, C. G. Granqvist. J. Appl. Phys. **60**, 2081 (1986).
- ²⁶W. A. Lanford, M. J. Rand. J. Appl. Phys. **49**, 2473 (1978).
- ²⁷F. L. Martínez, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, W. Bohne, W. Fuhs, J. Röhrich, B. Selle, I. Sieber. Phys. Rev. B **63**, 245320 (2001).
- ²⁸Z. Lu, P. Santos-Filho, G. Stevens, M. J. Williams, G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 607 (1995).
- ²⁹P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 689 (1986).
- ³⁰T. V. Herak, T. T. Chau, D. J. Thomson, S. R. Mejia, D. A. Buchanan, K. C. Kao. J.

Appl. Phys. **65**, 2457 (1989).

³¹Y. Cros, J. C. Rostaing. E. MRS Strasbourg G. G. Bentini ed. Les éditions de Physique, 77 (1986).

³²H. R. Philipp. J. Non Cryst. Solids **8-10**, 627 (1972).

³³D. V. Tsu, G. Lucovsky, M. J. Mantini, S. S. Chao. J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1998 (1987).

³⁴A. Sassella, P. Lucarno, A. Borghesi, F. Corni, S. Rojas, L. Zanotti. J. Non Cryst. Solids **187**, 395 (1995).

³⁵A. Sassella. Phys. Rev. B **48**, 14208 (1993).

³⁶U. Teschner. Phys. Stat. Sol. (a) **121**, 641 (1990).

³⁷A. Sassella, A. Borghesi, F. Corni, A. Monelli, G. Ottaviani, R. Tonini, B. Pivac, M. Bacchetta, L. Zanotti. J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 377 (1997).

³⁸A. Sassella, A. Borghesi, S. Rojas, L. Zanotti. J. de Physique IV **5**, C5-843 (1995).

³⁹J. S. Blakemore. "Solid State Physics", Cambridge University Press (1985).

⁴⁰P. M. Lenahan, J. F. Conley Jr. J. Vac. Sci. Technol. B, **2134** (1998).

⁴¹W. L. Warren, J. Kanicki, F. C. Rong, E. H. Poindexter. J. Electrochem. Soc. **139**, 881 (1992).

⁴²L. -N. He, T. Inokuma, S. Hasegawa. Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1503 (1996).

⁴³W. L. Warren, P. M. Lenahan, S. E. Curry. Phys. Rev. Lett. **65**, 207 (1990).

⁴⁴W. L. Warren, P. M. Lenahan, J. Kanicki. J. Appl. Phys. **70**, 2220 (1991).

⁴⁵W. L. Warren, E. H. Poindexter, M. Offenbergh, W. Müller-Warmuth. J. Electrochem. Soc. **139**, 872 (1992).

⁴⁶E. H. Nicollian, J. R. Brews. "MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology". John Wiley & Sons (1982).

⁴⁷D. A. Neamen, "Semiconductor physics and devices", Irwin (1992).

⁴⁸Y. W. Lam. J. Phys. D: Appl. Phys. **4**, 1370 (1971).

⁴⁹K. Heilig, E. Kolbig, J. Reineke. Phys. Stat. Sol. (a) **114**, 579 (1989).

⁵⁰B. E. Deal, P. J. Fleming, P. L. Castro. J. Electrochem. Soc. **115**, 300 (1968).

⁵¹L. M. Terman. Solid-State Electron. **5**, 285 (1962).

CAPÍTULO III

ANÁLISIS Y CONTROL DE LA COMPOSICIÓN DEL OXINITRURO DE SILICIO

3.1. INTRODUCCIÓN

Como ya se explicó en el capítulo primero, una de las principales cualidades del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ es la posibilidad de modificar sus propiedades mediante el control de la composición, de modo que puede utilizarse en aplicaciones que requieren propiedades intermedias entre el óxido y el nitruro (por ejemplo capas de índice de refracción gradual). Evidentemente, uno de los principales objetivos de un proceso de depósito es la capacidad de controlar la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

Este capítulo está dedicado al análisis de la composición de las películas de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ y al control de esta en función de los parámetros de depósito; esencialmente la relación de flujos de gases precursores.

En el siguiente apartado se define el oxinitruro de silicio estequiométrico y se introducen los parámetros que se utilizan en el trabajo para caracterizar la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

A continuación se comparan las medidas de composición realizadas con las distintas técnicas que se explicaron en el capítulo anterior (AES, EDX, RBS y HI-ERDA).

Posteriormente se estudia con detalle el contenido de hidrógeno de las películas depositadas y las desviaciones con respecto al oxinitruro estequiométrico asociadas a la incorporación de este elemento.

Por último se estudia la dependencia de la composición con los parámetros de depósito: la relación de flujos de gases precursores y la temperatura.

3.2. SiO_xN_y ESTEQUIOMÉTRICO. PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LA COMPOSICIÓN

3.2.1. EL SiO_xN_y ESTEQUIOMÉTRICO

En el caso de materiales binarios, como pueden ser el nitruro de silicio (Si_3N_4) o el óxido de silicio (SiO_2), se entiende por material estequiométrico aquel en el que cada átomo tiene saturados todos sus enlaces con átomos del otro elemento. Por ejemplo, en el caso del Si_3N_4 estequiométrico, cada átomo de Si está enlazado a 4 átomos de N, cada átomo de N está enlazado a 3 átomos de Si y no existen enlaces colgantes, ni enlaces Si-Si o N-N. Esta definición, en el caso de materiales binarios, implica una relación única entre el contenido atómico de los dos elementos, es decir, una única composición. Teniendo en cuenta el número de enlaces que proporciona cada elemento y que solo pueden existir enlaces Si-O en el óxido y Si-N en el nitruro:

- Óxido de silicio estequiométrico:

$$4[\text{Si}] = [\text{Si} - \text{O}] \quad [3.1a]$$

$$2[\text{O}] = [\text{Si} - \text{O}] \quad [3.1b]$$

$$4[\text{Si}] = 2[\text{O}] \quad ; \quad x = \frac{[\text{O}]}{[\text{Si}]} = 2 \quad [3.1c]$$

- Nitruro de silicio estequiométrico:

Análogamente al caso anterior:

$$4[\text{Si}] = 3[\text{N}] \quad ; \quad y = \frac{[\text{N}]}{[\text{Si}]} = \frac{4}{3} \quad [3.2]$$

En el caso del SiO_xN_y la condición de material estequiométrico no corresponde a una única composición. Dentro del SiO_xN_y podemos considerar el Si_3N_4 y el SiO_2 como casos particulares de oxinitrúro estequiométrico y, lógicamente, existirán infinitas composiciones

intermedias que también cumplirán la condición de material estequiométrico.

Entendemos por oxinitruro estequiométrico aquel en el que cada átomo de Si tiene sus cuatro enlaces saturados con átomos de N u O (no necesariamente los 4 con el mismo tipo de átomo), cada átomo de N tiene sus tres enlaces saturados con átomos de Si y cada átomo de O tiene sus dos enlaces saturados también con átomos de Si.¹ En otras palabras, solo existen enlaces Si-N y Si-O y no hay enlaces colgantes, ni enlaces Si-Si, O-O, O-N o N-N. De acuerdo con esta definición, las concentraciones atómicas de Si, O y N para el SiO_xN_y estequiométrico deben satisfacer:

$$4[\text{Si}] = [\text{Si} - \text{O}] + [\text{Si} - \text{N}] \quad [3.3a]$$

$$2[\text{O}] = [\text{Si} - \text{O}] \quad [3.3b]$$

$$3[\text{N}] = [\text{Si} - \text{N}] \quad [3.3c]$$

$$4[\text{Si}] = 2[\text{O}] + 3[\text{N}] \quad [3.3d]$$

$$4 = 2x + 3y \quad [3.3e]$$

donde:

$$x = [\text{O}]/[\text{Si}]$$

$$y = [\text{N}]/[\text{Si}]$$

Cualquier combinación de los índices x e y que satisfaga la ecuación 3.3e corresponde a SiO_xN_y estequiométrico. En definitiva, el oxinitruro estequiométrico no está caracterizado por una composición determinada, como ocurre con el SiO_2 o el Si_3N_4 , sino por una relación lineal entre los coeficientes x e y (x como función de y o viceversa) con una pendiente y un término independiente característicos. Manteniendo esta relación, las infinitas posibilidades intermedias entre SiO_2 y Si_3N_4 (ambas inclusive) son posibles.

En la práctica la suposición de que no existen enlaces O-O, O-N o N-N, es correcta, ya que sus energías de enlace son muy bajas. Sin embargo, sí pueden existir enlaces Si-Si y, debido a la incorporación de H al material, también pueden aparecer enlaces Si-H, N-H y, ocasionalmente, enlaces O-H.² La presencia de estos enlaces tiene como consecuencia que los factores que aparecen en las ecuaciones 3.3d y 3.3e se modifiquen de modo que una representación de x frente a y se desvíe con respecto a la relación estequiométrica,³

proporcionando información sobre la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Este comportamiento se trata con detalle en el apartado correspondiente al contenido de H.

3.2.2. P ARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LA COMPOSICIÓN

Si utilizamos la nomenclatura $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ para el oxinitruro de silicio hidrogenado, evidentemente la composición está perfectamente caracterizada si se conocen los tres índices:

$$x = \frac{[\text{O}]}{[\text{Si}]} \quad [3.4a]$$

$$y = \frac{[\text{N}]}{[\text{Si}]} \quad [3.4b]$$

$$z = \frac{[\text{H}]}{[\text{Si}]} \quad [3.4c]$$

Sin embargo, resulta cómodo definir parámetros que también caractericen la composición y que proporcionen la información de una manera más directa e intuitiva.

El parámetro α (fracción de óxido)

Puesto que el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ es un material con propiedades intermedias entre las del óxido y el nitrato de silicio, es conveniente introducir un parámetro que exprese directamente si la composición es cercana al óxido, al nitrato o intermedia. En cierto modo, sería un parámetro que expresara cuánto de óxido y cuánto de nitrato hay en el material.

Consideremos de momento el caso de oxinitruro estequiométrico SiO_xN_y , sin H. (Más adelante se estudiará el caso general $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$). Como solo hay enlaces Si-O y Si-N en el material, lo más razonable es aceptar que la fracción de óxido corresponde a la concentración relativa de enlaces Si-O y la fracción de nitrato a la de enlaces Si-N. Así, definimos el parámetro α :

$$\alpha = \frac{[\text{Si}-\text{O}]}{[\text{Si}-\text{O}] + [\text{Si}-\text{N}]} = \frac{2[\text{O}]}{2[\text{O}] + 3[\text{N}]} = \frac{2x}{2x + 3y} \quad [3.5]$$

donde se han tenido en cuenta las relaciones 3.3b, 3.3c, 3.4a y 3.4b.

El parámetro α indica la fracción de óxido en el SiO_xN_y , mientras que $1-\alpha$ indica la fracción de nitruro. El valor $\alpha = 0$ corresponde a nitruro puro (Si_3N_4), $\alpha = 1$ a óxido puro (SiO_2) y $\alpha = 0.5$ corresponde a la composición exactamente intermedia (mitad óxido y mitad nitruro).

Si tenemos en cuenta la relación 3.3e, obtenemos a partir de la expresión 3.5:

$$\alpha = \frac{x}{2} \quad ; \quad 1 - \alpha = \frac{3y}{4} \quad [3.6]$$

de modo que en el caso del SiO_xN_y estequiométrico los índices x e y contienen la misma información que el parámetro α , aunque este último, al variar en el intervalo 0-1, es más cómodo.

Además, a la hora de interpretar resultados experimentales, es preferible la definición de α dada en 3.5, ya que tiene en cuenta la información de los dos índices x e y .

El significado del parámetro α puede entenderse más claramente escribiendo de la siguiente manera la fórmula para el oxinitruro de silicio. Teniendo en cuenta 3.6:

$$\text{SiO}_x\text{N}_y \leftrightarrow (\text{SiO}_2)_\alpha (\text{SiN}_{4/3})_{1-\alpha} \quad [3.7]$$

Esta expresión no implica que exista separación de fases en el material (este tema se discutirá en el capítulo siguiente). La nomenclatura empleada en 3.7 simplemente ejemplifica el significado de α como fracción de óxido en el SiO_xN_y .

Por otro lado, cuando se considera el modelo de enlace aleatorio, es justamente el parámetro α el que determina las concentraciones relativas de los posibles tetraedros $\text{SiO}_j\text{N}_{4-j}$.⁴

El parámetro β (indicador de la riqueza en Si)

Aunque el parámetro α indica la fracción de óxido en el SiO_xN_y y por tanto nos permite conocer en qué posición intermedia entre óxido y nitruro se encuentra nuestro material, no ofrece información con respecto a la riqueza en silicio. En el caso de los sistemas SiO_x o SiN_y , un valor de x o de y por debajo del valor estequiométrico indicaría que el material es rico en silicio. Por el contrario, valores superiores indicarían que la muestra es rica en O o en N.

En el caso del oxinitruro de silicio, teniendo en cuenta la relación para el material estequiométrico, (ecuación 3.3e), definimos el parámetro β :

$$\beta = \frac{2x + 3y}{4} \quad [3.8]$$

Para el caso de SiO_xN_y estequiométrico $\beta = 1$.

Las desviaciones con respecto a la relación estequiométrica, como ya se indicó anteriormente, pueden deberse a la presencia de enlaces Si-Si, Si-H, N-H y O-H (aunque este último caso es poco frecuente).

Los enlaces Si-Si y Si-H tienen como consecuencia un mayor contenido relativo de Si frente a O y N con respecto al caso estequiométrico; dan lugar a muestras ricas en Si. En este caso, el número de enlaces Si-O o Si-N que proporciona cada átomo de Si no es 4, sino algo menor y la relación 3.3e se modifica. Al calcular el parámetro β , obtenemos un valor inferior a 1.

El efecto de los enlaces N-H u O-H es justamente el contrario, dando lugar a muestras ricas en N o en O, con un valor de β superior a 1. Así, el parámetro β es un indicador de la riqueza en silicio del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

La posición del pico de absorción Si-O/Si-N *stretching* (ν_{SiON}) como indicador de la composición

Como ya se explicó en el capítulo anterior, en el caso de que se obtenga $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ homogéneo, sin separación de fases, el espectro de absorción en el rango IR presenta un pico dominante, asociado a las vibraciones Si-N y Si-O *stretching*, cuya posición depende de la composición. Por lo tanto, la posición de este pico (ν_{SiON}) puede utilizarse como un indicador de la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.^{3,5}

Las figuras 3.1a-3.1d muestran ν_{SiON} en función del parámetro α (ecuación 3.5) obtenido con cada una de las técnicas de medida de composición utilizadas.

Todos los resultados que se presentan en este capítulo corresponden a muestras depositadas a temperatura ambiente, salvo que se indique lo contrario.

En las gráficas las muestras se identifican por el parámetro de depósito que permanece constante a lo largo de la serie; $R = [\phi(\text{O}_2) + \phi(\text{N}_2)] / \phi(\text{SiH}_4)$ o $Q = \phi(\text{O}_2) / \phi(\text{SiH}_4)$, como se explicó en el capítulo anterior. Además, se añade la letra *a* o *b* (por ejemplo, series R1.6a y R1.6b). La letra *a* corresponde a la mayoría de los depósitos realizados a lo largo del trabajo, mientras que la letra *b* corresponde a las dos últimas series

que se depositaron para el análisis detallado de la composición. Normalmente la reproducibilidad de los depósitos es muy buena. Sin embargo, durante el último periodo del trabajo se observó que las propiedades (composición, valor de v_{SiON} , contenido de hidrógeno) de las láminas depositadas para una misma relación de flujos no coincidían exactamente con resultados anteriores, sino que se obtenían composiciones más cercanas al óxido, y menor concentración de enlaces Si-H. La causa más probable de estas diferencias es una modificación de la calidad de las campanas de cuarzo del sistema de depósito. Se observaron, incluso, algunas diferencias de tamaño entre las campanas originales y las más nuevas. Es difícil concluir exactamente de qué manera se ven afectados los depósitos, pero, evidentemente, cualquier modificación en el sistema de depósito puede influir en los procesos. Un efecto observado por este grupo es la incorporación de O a muestras de a-SiN_x depositadas a partir de N₂ y SiH₄, como consecuencia de la pulverización de la campana de cuarzo.^{6,7} Este fenómeno es una posible explicación (al menos cualitativa) de las diferencias observadas, ya que una mayor pulverización de la campana resultaría en una mayor incorporación de O al SiO_xN_yH_z, a pesar de no modificar la relación de flujos de gases precursores.

En cualquier caso, las conclusiones que se obtienen son totalmente generales. Únicamente debe tenerse en cuenta que las series tipo *a* y tipo *b*, aunque se hayan depositado nominalmente con la misma relación de flujos, no son idénticas y no se pueden comparar utilizando los parámetros de depósito como referencia.

En las figuras 3.1a - 3.1d, independientemente de la técnica de caracterización empleada, se observa una relación aproximadamente lineal entre v_{SiON} y α , con una mayor dispersión en el caso de las medidas AES y EDX. Las líneas continuas corresponden al ajuste de los datos a una recta. En la figura correspondiente a las medidas HI-ERDA el comportamiento de v_{SiON} frente a α parece desviarse ligeramente de la relación lineal, con un leve aplanamiento en las composiciones extremas. Este comportamiento de los datos se representa mediante la línea discontinua.

Es interesante comparar este comportamiento con los resultados de otros autores. Tsu *et al.*⁵ encuentran una relación lineal al representar v_{SiON} frente a α , igual que se observa en las figuras 3.1a - 3.1c. Por el contrario, en una representación de v_{SiON} frente a x , He *et al.*³ observan una desviación frente a la linealidad similar a la observada en la figura 3.1d.

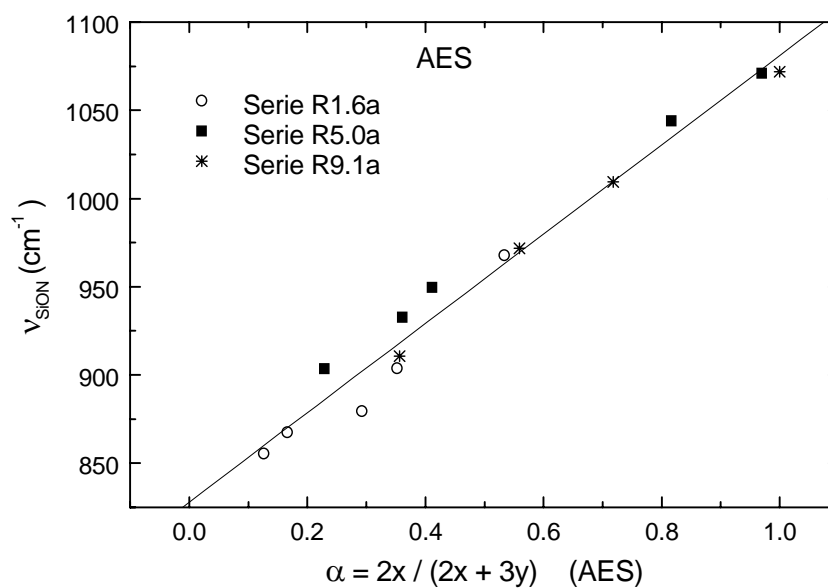


Figura 3.1a. Posición del pico Si-O/Si-N *stretching* en función de α para las medidas AES.

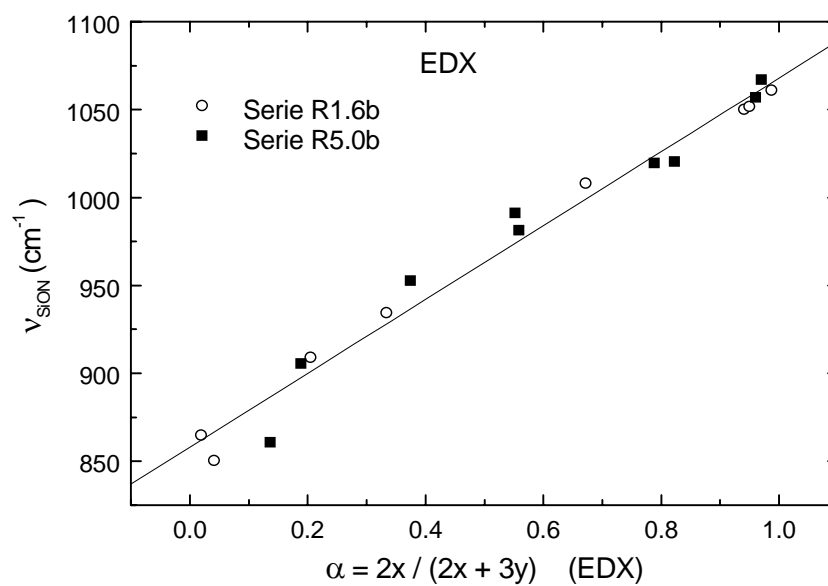


Figura 3.1b. Posición del pico Si-O/Si-N *stretching* en función de α para las medidas EDX.

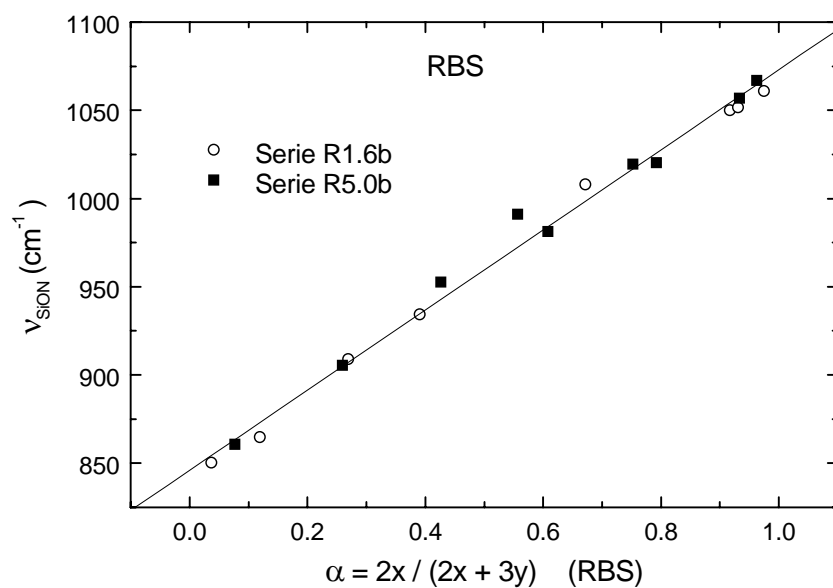


Figura 3.1c. Posición del pico Si-O/Si-N *stretching* en función de α para las medidas RBS.

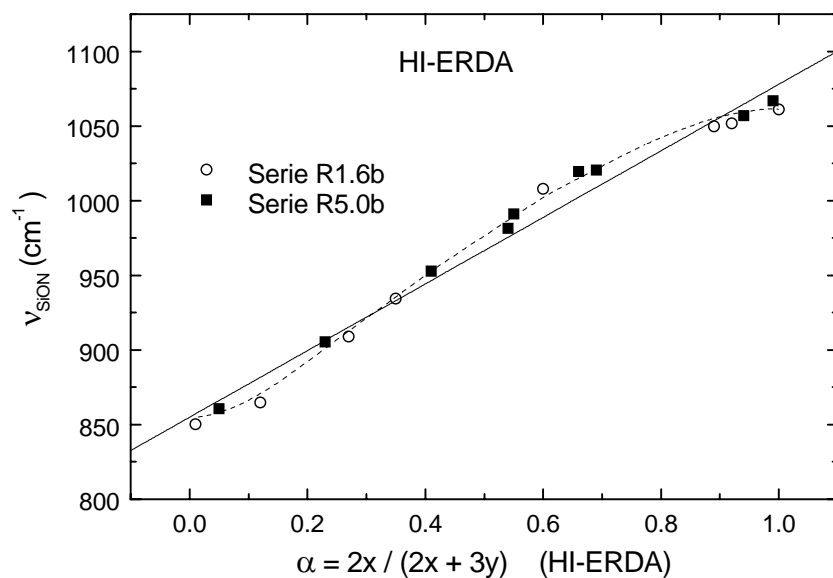


Figura 3.1d. Posición del pico Si-O/Si-N *stretching* en función de α para las medidas HI-ERDA.

Teniendo en cuenta la relación entre α y x (ecuación 3.6), el comportamiento de ν_{SiON} frente a cualquiera de estos dos parámetros debería ser el mismo. En la figura 3.2 se observa que, efectivamente, la representación de ν_{SiON} frente a x presenta el mismo comportamiento que se observa en la figura 3.1d.

El pico de absorción Si-O/Si-N *stretching* no se debe a una simple superposición de los picos del óxido y del nitruro. Los modelos que mejor describen las propiedades de absorción del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ combinan unidades tetraédricas y teorías del medio efectivo,^{2,4} de modo que, desde un punto de vista teórico, la relación entre ν_{SiON} y α no tiene por qué ser lineal. Por lo tanto, el comportamiento no lineal de la figura 3.1d no debe interpretarse como posibles errores de las medidas, sino que puede deberse a una falta de linealidad real de los datos. Obsérvese que los datos de las figuras 3.1a – 3.1c presentan una cierta dispersión que podría impedir apreciar esta ligera desviación frente a la linealidad.

En cualquier caso, existe una clara relación entre los parámetros ν_{SiON} y α , independiente de la relación de flujos de gases utilizada durante el depósito. Por lo tanto, se puede concluir que el parámetro ν_{SiON} puede utilizarse como indicador de la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, sustituyendo al parámetro α .

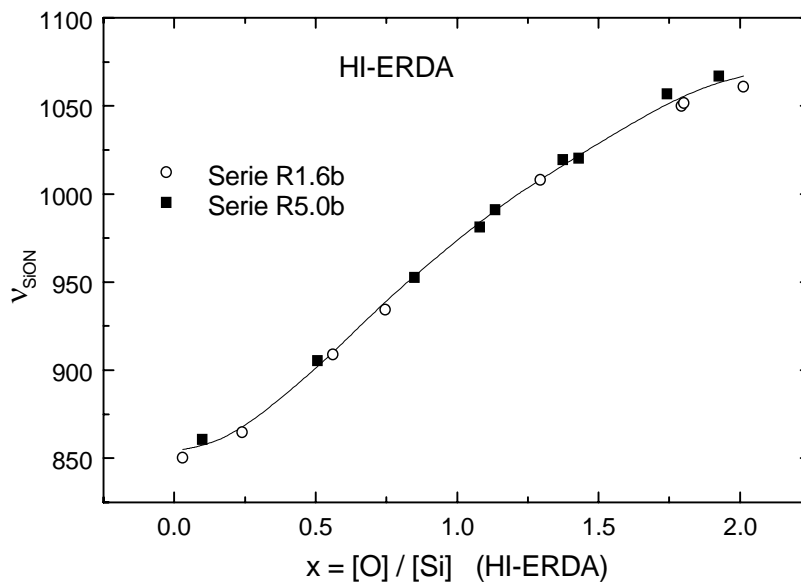


Figura 3.2. Posición del pico Si-O/Si-N *stretching* en función de x para las medidas HI-ERDA.

La ventaja de utilizar ν_{SiON} es que este parámetro puede determinarse fácilmente mediante espectroscopia FTIR, que es una técnica muy accesible y no destructiva.

Debe tenerse cuidado, no obstante, porque la posición del pico Si-O/Si-N *stretching*, para una composición dada, puede depender también de la tensión mecánica del material, que afecta a los ángulos de enlace.⁸

A lo largo de este capítulo se utilizarán tanto el parámetro α como el parámetro ν_{SiON} para caracterizar la composición. Todas las muestras en las que se utiliza ν_{SiON} como indicador de composición se han depositado a temperatura ambiente y tienen espesores similares (en torno a 3000 Å), de modo que posibles diferencias de tensión mecánica se deberán esencialmente a diferencias de composición y la utilización del parámetro ν_{SiON} como indicador cualitativo de la composición es correcta. Además ν_{SiON} servirá como parámetro de referencia para comparar los resultados de las distintas técnicas de medida de composición.

3.3. COMPARACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE MEDIDA DE COMPOSICIÓN: AES, EDX, RBS Y HI-ERDA

3.3.1. PARÁMETROS x , y Y α

Como se explicó en el capítulo anterior, las técnicas AES y EDX no permiten determinar contenidos absolutos de los elementos presentes en el material, sino la concentración relativa de los mismos; es decir, se determinan los parámetros x e y , y por lo tanto, también α . Como el contenido de H no puede detectarse, el parámetro z es desconocido.

En las figuras 3.1a-3.1d ya se ha representado la posición del pico de absorción Si-O/Si-N *stretching* en función del parámetro α , y el ajuste lineal obtenido en cada caso.

Para facilitar la comparación de los datos, en las figuras 3.3a, 3.3b y 3.3c se representan, respectivamente, α , x e y en función de ν_{SiON} , utilizando los resultados correspondientes a todas las técnicas, así como el ajuste lineal obtenido a partir de todos los valores.

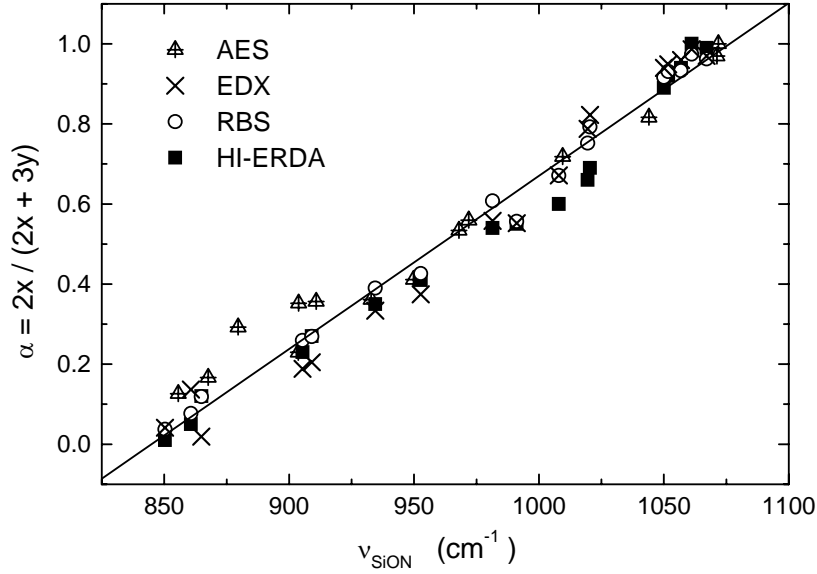


Figura 3.3a. Parámetro α en función de ν_{SiON} para todas las medidas de composición y ajuste lineal de los datos.

En la figura 3.3a se observa que, en general, existe un buen acuerdo entre todas las técnicas de medida utilizadas. No obstante, existen algunas desviaciones con respecto al comportamiento medio representado por el ajuste lineal.

Los valores de las medidas RBS se ajustan muy bien al comportamiento medio en todo el rango de composición. Las medidas de HI-ERDA tienden a desviarse a medida que ν_{SiON} aumenta, especialmente en el intervalo comprendido entre 950 cm^{-1} y 1025 cm^{-1} , mientras que para valores correspondientes a composiciones extremas (casi nitruro o casi óxido) el acuerdo entre RBS y HI-ERDA es muy bueno.

Con respecto a los datos de AES, hay una clara desviación hacia valores superiores de α , para números de onda por debajo de 925 cm^{-1} .

Por último, los valores de α obtenidos por EDX también tienden a desviarse hacia valores inferiores para composiciones intermedias, de manera similar al caso de HI-ERDA, aunque en este caso la desviación parece más significativa en el intervalo comprendido entre 900 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} .

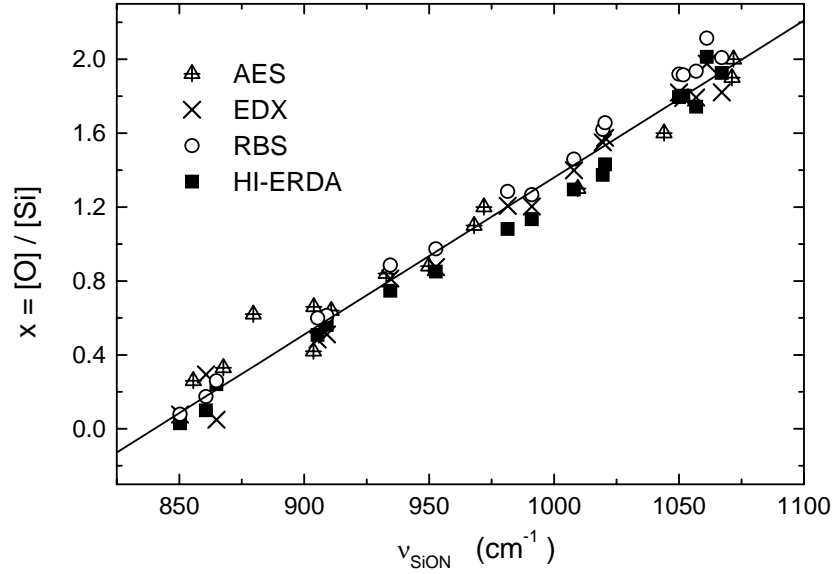


Figura 3.3b. Parámetro x en función de ν_{SiON} para todas las medidas de composición y ajuste lineal de los datos.

Puesto que el parámetro α se obtiene a partir de x e y , antes de discutir estas desviaciones conviene estudiar el comportamiento de estos dos parámetros, (figuras 3.3b y 3.3c).

En la figura 3.3b, también se observa en los datos de HI-ERDA una desviación del parámetro x hacia valores inferiores con respecto al promedio para composiciones intermedias, aunque menos acusada que en el caso del parámetro α .

Los valores obtenidos mediante RBS también se ajustan bien al comportamiento medio, pero para composiciones cercanas al óxido, el parámetro x parece desviarse ligeramente hacia valores superiores. Teniendo en cuenta la definición de α , (ecuación 3.5), si x toma valores cercanos a 2 e y toma valores pequeños, una desviación de x apenas se reflejará en α .

Los datos de AES muestran una ligera desviación hacia valores más altos de x para composiciones cercanas al nitrato. En cuanto a los resultados de EDX, no se observan desviaciones claras del parámetro x .

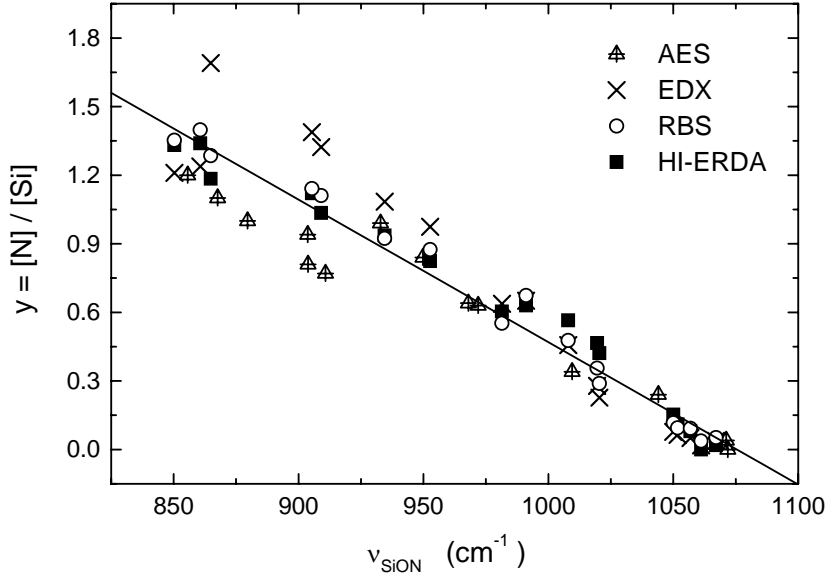


Figura 3.3c. Parámetro y en función de ν_{SiON} para todas las medidas de composición y ajuste lineal de los datos.

En la figura 3.3c se observa una dispersión en el parámetro y más clara que en el caso de los parámetros α y x .

Las medidas de RBS se mantienen dentro del comportamiento medio y las de HI-ERDA muestran la misma ligera desviación para composiciones intermedias. En este caso, el parámetro y se desvía a valores mayores. Lógicamente, la desviación de y hacia valores más altos y de x hacia valores inferiores resulta en la desviación hacia valores más bajos observada para α .

Las medidas de AES muestran una acusada desviación de y hacia valores inferiores al promedio. Esta desviación de y , junto con la de x en sentido contrario, justifica los valores de α superiores al promedio que se observan en la figura 3.3a en el rango de valores de ν_{SiON} por debajo de 925 cm^{-1} .

Finalmente, los datos de EDX también muestran una clara desviación del parámetro y hacia valores superiores con respecto al promedio, para $\nu_{\text{SiON}} \leq 950 \text{ cm}^{-1}$, excepto para las muestras cuya composición es prácticamente nitrato de silicio.

Las desviaciones observadas para los resultados de EDX y AES pueden explicarse teniendo en cuenta las limitaciones de estas dos técnicas, que se describieron en el capítulo anterior.

En el caso de las medidas AES es necesario utilizar muestras de referencia para determinar los factores de sensibilidad de las transiciones observadas. Para las muestras con composición cercana al óxido se utilizó como referencia un óxido de silicio depositado por ECR. Para estas muestras, los posibles errores asociados a diferencias entre el patrón y las muestras analizadas, (principalmente diferencias en la densidad), son muy pequeños y los resultados obtenidos con AES coinciden con los obtenidos con las otras técnicas. En el caso de las composiciones intermedias, se utilizó como referencia una muestra de $\text{SiO}_{0.67}\text{N}_{0.73}$ ($\alpha = 0.38$), cuya composición fue determinada mediante RBS, depositada por pulverización catódica. Una diferencia importante entre esta técnica y la técnica ECR es la incorporación de H al material en el segundo caso. Veremos más adelante que la incorporación de H es más significativa cuanto más cercana es la composición al nitruro y que además resulta en una disminución de la densidad de las muestras. Estas diferencias pueden justificar las desviaciones observadas en las medidas AES en el rango de composiciones intermedias, aproximándose al nitruro. Para las muestras de composición prácticamente nitruro de silicio se utilizó nitruro depositado por ECR. En este caso también se observa una dispersión, aunque algo menor. Debe tenerse en cuenta que la densidad y composición del nitruro de silicio depositado por ECR puede sufrir variaciones significativas, dependiendo de los parámetros de depósito utilizados.⁶ Si existen diferencias entre el patrón y la muestra estudiada pueden aparecer errores significativos.

Las causas de las desviaciones de las medidas EDX son similares al caso de AES. En este caso, además de posibles errores asociados a los factores de sensibilidad, recordemos que la densidad de las muestras es un dato necesario para la evaluación cuantitativa. También es necesario un ajuste de datos para separar las señales correspondientes al O y al N. En la mayoría de las muestras, excepto en aquellas de composición prácticamente nitruro (depositadas sin introducir O_2) se utilizó como dato la densidad del SiO_2 , de modo que se introduce un error más significativo a medida que la composición se acerca al nitruro. Todos estos factores pueden contribuir a las desviaciones observadas en los datos de EDX.

Estos argumentos, sin embargo, no justifican las diferencias observadas entre las

medidas de RBS y HI-ERDA, ya que ninguna de estas dos técnicas requiere la utilización de muestras de referencia, ni conocer la densidad para la evaluación cuantitativa.

No obstante, en el caso de las medidas RBS, sí se requiere un proceso de ajuste de los datos debido al solapamiento de las señales del O y el N, y una estimación del contenido de H, que no puede detectarse. Errores asociados a estos procesos podrían justificar las diferencias observadas. Debe tenerse en cuenta también que las muestras analizadas por HI-ERDA y RBS, aunque se depositaron en el mismo proceso, no son exactamente las mismas, sino que las analizadas por RBS se depositaron sobre sustratos de carbón vítreo y las analizadas por HI-ERDA sobre silicio. Existe, en principio, la posibilidad de diferencias reales entre unas muestras y otras, aunque parece poco probable, ya que la uniformidad de los depósitos es muy buena.

3.3.2. PORCENTAJES ATÓMICOS DE Si, O, N E H

En las figuras 3.4a, 3.4b, 3.4c y 3.4d se representan, respectivamente, los porcentajes atómicos de Si, O, N e H determinados mediante RBS (estimación en el caso del H) y HI-ERDA, en función de ν_{SiON} . No se representan los resultados de AES y EDX ya que estas técnicas no detectan el contenido de H y en el cálculo de los porcentajes atómicos se supone que la suma de Si, O y N representa el 100%, introduciéndose un error sistemático.

Se observa que el acuerdo entre las medidas de RBS y ERDA es bueno, aunque los valores de RBS tienden a subestimar el contenido de Si y a sobreestimar el contenido de O con respecto a los datos de HI-ERDA de manera sistemática. Para composiciones intermedias ($975 \text{ cm}^{-1} \leq \nu_{\text{SiON}} \leq 1025 \text{ cm}^{-1}$) el contenido de N determinado por RBS es ligeramente menor que en el caso de HI-ERDA. Estas diferencias son la causa de las desviaciones descritas en el apartado anterior para los parámetros α , x e y .

En las figuras 3.4a - 3.4d, también se aprecia que la incertidumbre asociada a las medidas RBS es mayor que la de las medidas HI-ERDA. Esta diferencia se debe, como ya se ha comentado anteriormente, a que el análisis cuantitativo de los espectros RBS se basa en un ajuste de los datos ya que las señales de O y N solapan. El contenido de H se estima a partir del desplazamiento observado entre la curva simulada (suponiendo en principio $[\text{Si}] + [\text{O}] + [\text{N}] = 100\%$) y la curva real (figura 2.11).

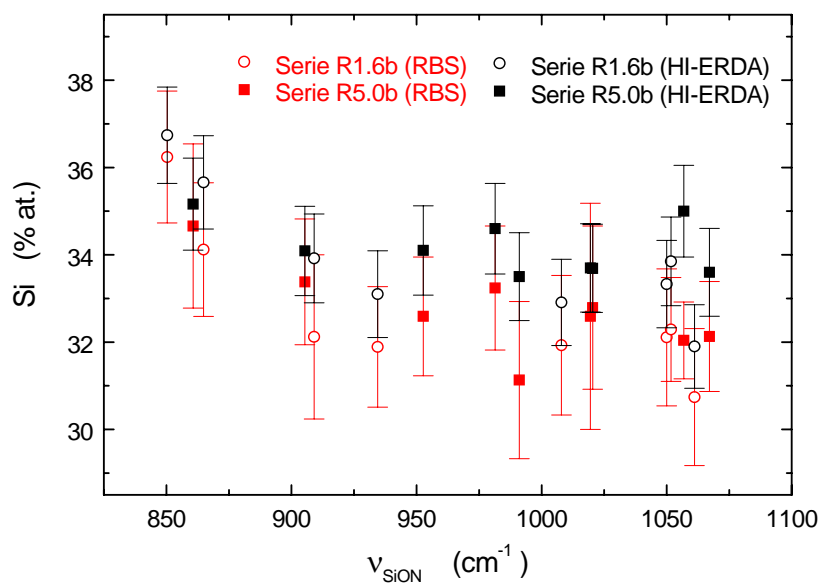


Figura 3.4a. Porcentaje atómico de Si en función de ν_{SiON} obtenido mediante RBS y HI-ERDA.

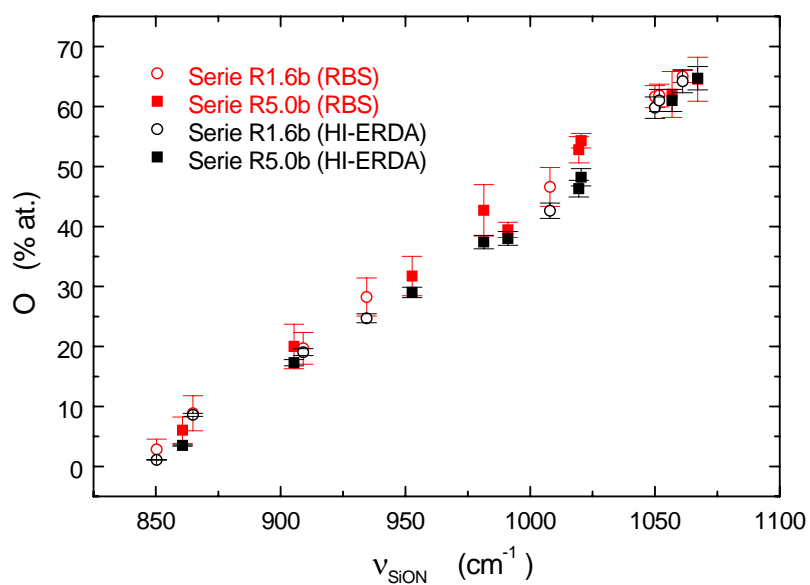


Figura 3.4b. Porcentaje atómico de O en función de ν_{SiON} obtenido mediante RBS y HI-ERDA.

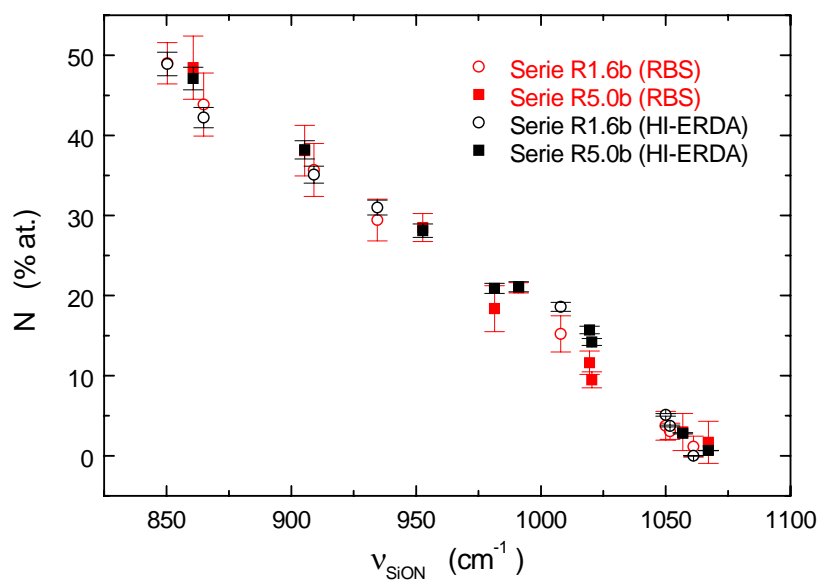


Figura 3.4c. Porcentaje atómico de N en función de ν_{SiON} obtenido mediante RBS y HI-ERDA.

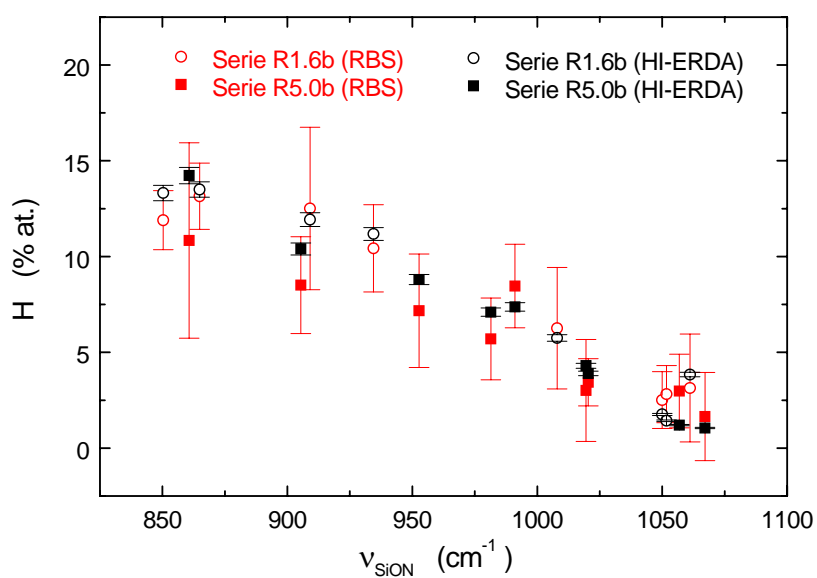


Figura 3.4d. Porcentaje atómico de H en función de ν_{SiON} obtenido mediante RBS y HI-ERDA.

Por el contrario, la técnica de medida del tiempo de vuelo utilizada en las medidas HI-ERDA permite identificar claramente cada especie proporcionando unas medidas muy precisas. Además, la técnica HI-ERDA detecta el H directamente. En definitiva, la caracterización del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ mediante HI-ERDA es más completa y más precisa.

El comportamiento del porcentaje atómico del O y el N es el esperado. A medida que la composición cambia de nitruro a óxido (ν_{SiON} aumenta de 850 cm^{-1} a 1070 cm^{-1}), el contenido de O aumenta desde un 0% hasta un valor cercano al correspondiente al SiO_2 (67%), mientras que el contenido de N disminuye desde aproximadamente un 50% hasta un 0%. El porcentaje de N obtenido para nitruro de silicio es algo inferior al esperado para el Si_3N_4 (57%), como consecuencia de la incorporación de H.

Con respecto al contenido de Si, en el caso de SiO_xN_y estequiométrico, el porcentaje de Si debería cambiar desde un 43% para Si_3N_4 hasta un 33% para SiO_2 . En la figura 3.4a se observa que el porcentaje de Si para composiciones cercanas al nitruro es claramente menor que el valor estequiométrico, aunque para composiciones cercanas al SiO_2 el valor obtenido sí coincide con el estequiométrico. Nuevamente la presencia de H resulta en desviaciones de la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ depositado mediante ECR con respecto a la composición estequiométrica. En la figura 3.4d se observa precisamente que el contenido de H disminuye desde valores en torno al 10% - 15% para composiciones cercanas al nitruro hasta valores por debajo del 2% para óxido. En el apartado 3.4 se estudiará con detalle el contenido de H y su influencia en la composición.

3.3.3. EL PARÁMETRO β

En la figura 3.5 se representa el parámetro β (ecuación 3.8) en función de ν_{SiON} , utilizando los resultados de RBS y HI-ERDA. Los datos obtenidos por RBS presentan una desviación sistemática hacia valores superiores con respecto a los datos de HI-ERDA como consecuencia de las desviaciones en la determinación de los contenidos de Si, O y N. En principio, por las razones expuestas anteriormente, consideraremos más fiables los valores obtenidos por HI-ERDA. No obstante, las medidas de RBS, aunque sobreestimen el valor del parámetro β , sí proporcionan información sobre la dependencia de este parámetro con la composición.

Las dos series estudiadas (R1.6b y R5.0b) presentan comportamientos diferentes. En el caso de la serie R1.6b, para composiciones cercanas al nitruro ($\nu_{\text{SiON}} \approx 850\text{ cm}^{-1}$), β toma

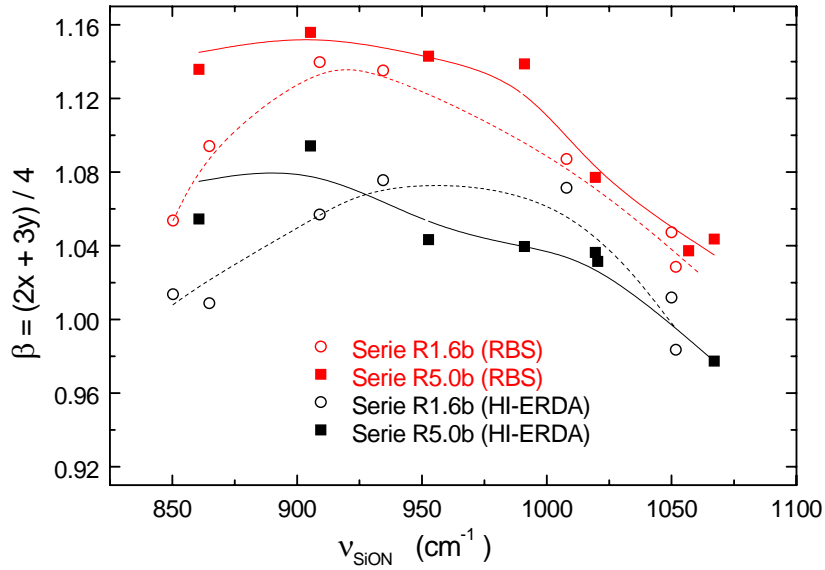


Figura 3.5. Parámetro β en función de ν_{SiON} obtenido mediante RBS y HI-ERDA.

valores cercanos a la unidad (considerando los datos de HI-ERDA). A medida que la composición se acerca al óxido, β aumenta hasta alcanzar un valor máximo, en torno a 1.08, y de nuevo se aproxima a la unidad para composiciones cercanas al óxido.

En el caso de la serie R5.0, el valor de β para composiciones próximas al nitruro es más alto ($\beta \approx 1.05 - 1.08$) y la tendencia general es una disminución progresiva a medida que la composición se aproxima al óxido.

Estos resultados sugieren que las muestras de la serie R5.0b son ricas en nitrógeno para composiciones cercanas al nitruro y medias, pero en el caso del óxido, la relación de los índices x e y corresponde prácticamente a la del óxido estequiométrico.

El caso de la serie R1.6b es parecido, con la diferencia de que para composiciones cercanas al nitruro, la incorporación de Si debe de ser mayor que en el caso anterior, como reflejan los valores de β inferiores.

Este comportamiento también está relacionado con el contenido de hidrógeno y se discute con detalle en el apartado siguiente.

3.4. C ONTENIDO DE HIDRÓGENO

Hemos visto en el apartado anterior que la presencia de H en el oxinitruro de silicio resulta en una desviación de su composición con respecto al material estequiométrico. En este apartado se estudia con detalle la incorporación de H, así como su influencia en la composición.

El contenido de H se ha determinado mediante dos procedimientos distintos: medida directa, utilizando la técnica HI-ERDA, y determinación a partir de las bandas de absorción Si-H *stretching* y N-H *stretching*, utilizando los factores de calibración determinados por Lanford y Rand:⁹

$$[\text{Si-H}] = 1.36 \times 10^{17} \times A_{\text{Si-H}} / d \quad \text{cm}^{-3} \quad [3.9a]$$

$$[\text{N-H}] = 1.4 \times 1.36 \times 10^{17} \times A_{\text{N-H}} / d \quad \text{cm}^{-3} \quad [3.9b]$$

$$[\text{H}] = [\text{Si-H}] + [\text{N-H}] = 1.36 \times 10^{17} \times (A_{\text{Si-H}} + 1.4 \times A_{\text{N-H}}) / d \quad \text{cm}^{-3} \quad [3.9c]$$

donde $A_{\text{Si-H}}$ y $A_{\text{N-H}}$ son las áreas de los picos de absorción Si-H y N-H *stretching*, respectivamente, y d es el espesor de la película expresado en cm.

3.4.1. C ONTENIDO DE H OBTENIDO POR FTIR

La figura 3.6 muestra la concentración de enlaces Si-H, $[\text{Si-H}]$ (ecuación 3.9a), en función de ν_{SiON} , para las series R0.88a y R1.6a. En el caso de las series R5.0a y R9.1a $[\text{Si-H}]$ está por debajo del límite de detección. En las muestras de la serie R0.88a depositadas con $Q \geq 0.64$ se observa una separación de los picos Si-O *stretching* y Si-N *stretching*. En este caso, ν_{SiON} se estima como una media ponderada, en función de su altura, de las posiciones de los dos picos.

En la serie R0.88a se observa una concentración de enlaces Si-H elevada, aunque, al aproximarse la composición al óxido de silicio, $[\text{Si-H}]$ disminuye. Esta misma tendencia se observa en la serie R1.6a, aunque en este caso $[\text{Si-H}]$ toma valores mucho menores. Para composiciones muy cercanas al óxido, $[\text{Si-H}]$ está por debajo del límite de detección.

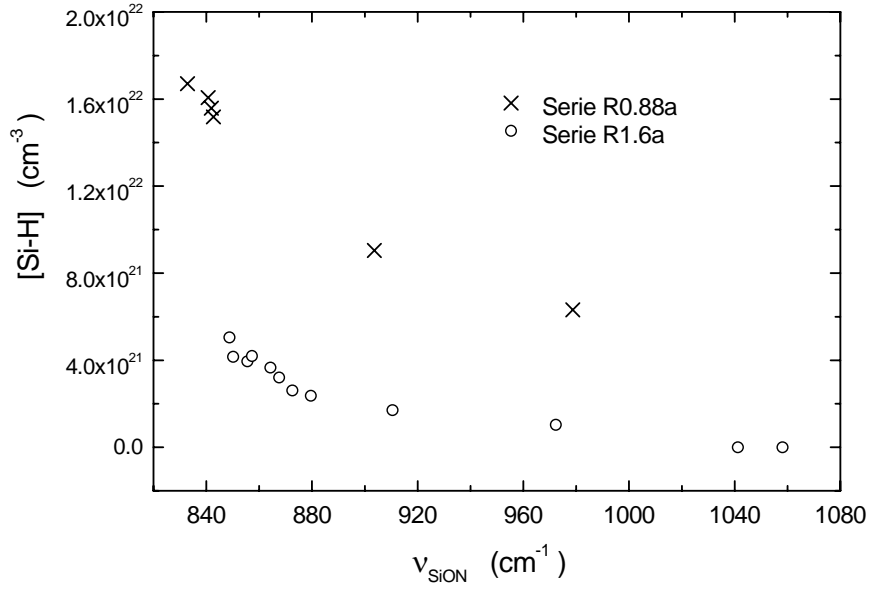


Figura 3.6. Concentración de enlaces Si-H, determinada a partir de la banda de absorción Si-H *stretching*, en función de la posición del pico Si-O/Si-N *stretching*, ν_{SiON} .

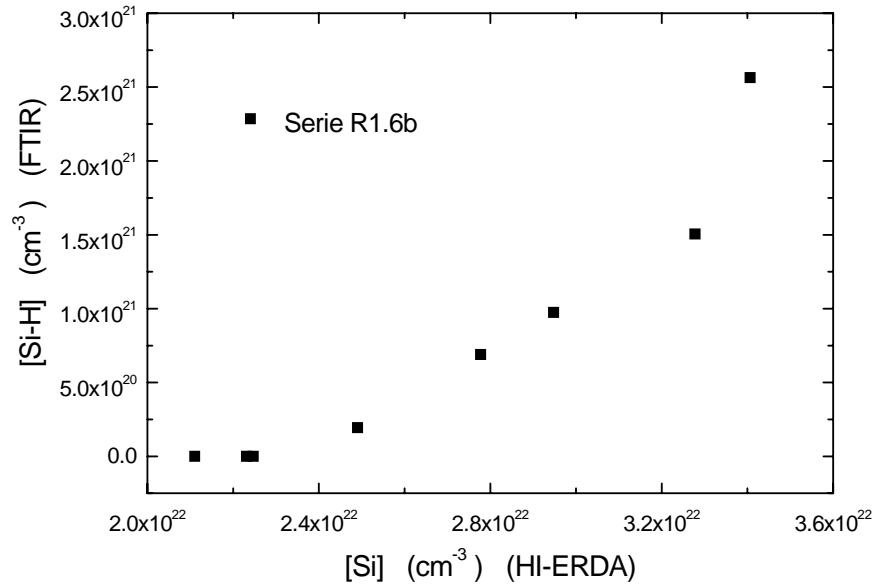


Figura 3.7. Concentración de enlaces Si-H, obtenida a partir del pico de absorción Si-H *stretching*, en función de la concentración de Si, obtenida por HI-ERDA.

En principio, parece razonable pensar que la concentración de enlaces Si-H es proporcional al contenido de Si del material.¹⁰ En la figura 3.7 se muestra $[Si-H]$, determinada a partir de las medidas FTIR, en función de la concentración de Si obtenida por HI-ERDA, para la serie R1.6b. Se observa, efectivamente, que $[Si-H]$ es mayor cuanto mayor es la concentración de Si. Sin embargo, mientras que la concentración de enlaces Si-H llega a anularse en las muestras de composición cercana al óxido, la disminución de la concentración de Si es mucho menor. A partir de los datos de la figura 3.7 puede comprobarse que el cociente $[Si-H]/[Si]$ disminuye al aproximarse la composición al óxido. (El óxido corresponde a los valores menores de $[Si]$).

Por lo tanto, no puede concluirse una relación de proporcionalidad entre $[Si-H]$ y $[Si]$ para las muestras estudiadas en este trabajo. La disminución de $[Si-H]$ observada parece estar relacionada con la formación de enlaces Si-O más que con una disminución de $[Si]$. Más adelante, cuando se estudie la influencia de los parámetros de depósito, se discutirá con más detalle el comportamiento de la concentración de enlaces Si-H.

La concentración de enlaces N-H, $[N-H]$ (ecuación 3.9b), en función de v_{SiON} se muestra en la figura 3.8, para las series R0.88a, R1.6a, R5.0a y R9.1a.

La menor concentración de enlaces N-H se obtiene para la serie R0.88a y a medida que el parámetro R crece, $[N-H]$ aumenta. La serie R9.1a, no obstante, rompe esta tendencia, con valores de $[N-H]$ ligeramente inferiores a los de la serie R5.0a. (Este efecto también se discutirá en el apartado correspondiente a la influencia de los parámetros de depósito).

La concentración de enlaces N-H disminuye a medida que la composición se aproxima al óxido, hasta anularse, de forma similar al caso de los enlaces Si-H. En la figura 3.4c se observa que el contenido de N en el $SiO_xN_yH_z$ tiene este mismo comportamiento. En este caso, la causa directa de la disminución de $[N-H]$ sí parece ser la disminución de $[N]$. Obsérvese que un enlace Si-O puede sustituir a un enlace Si-H, disminuyendo $[Si-H]$, sin embargo, la formación de enlaces Si-O solo influye en $[N-H]$ a través de la eliminación de enlaces Si-N y, por lo tanto, la disminución de $[N]$.

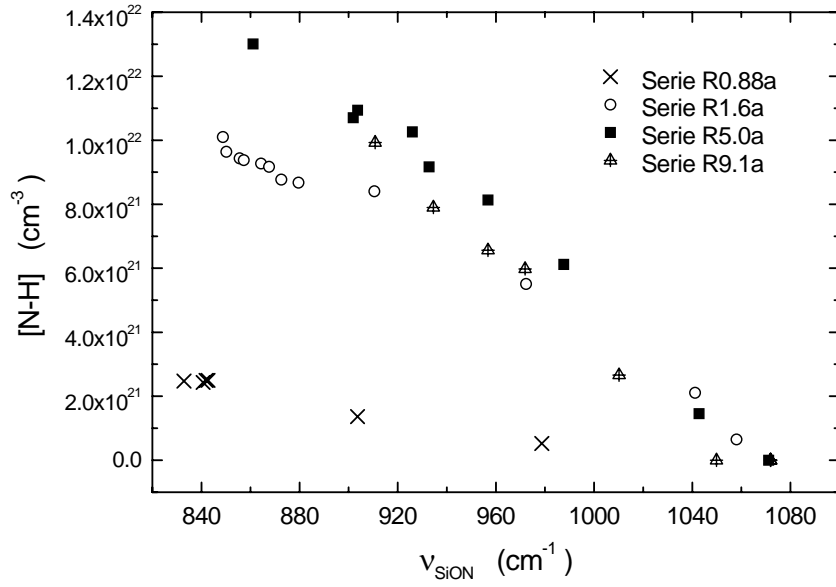


Figura 3.8. Concentración de enlaces N-H, determinada a partir de la banda de absorción N-H *stretching*, en función de la posición del pico Si-O/Si-N *stretching*, ν_{SiON} .

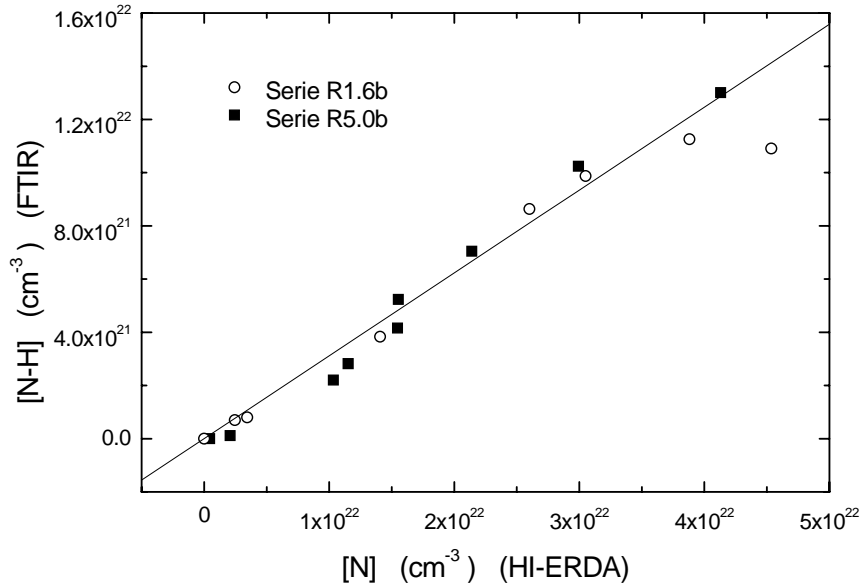


Figura 3.9. Concentración de enlaces N-H, obtenida a partir del pico de absorción N-H *stretching*, en función de la concentración de N, obtenida por HI-ERDA, y relación de proporcionalidad.

En la figura 3.9 se muestra la concentración de enlaces N-H, obtenida a partir de las medidas FTIR, en función de la concentración de N determinada por HI-ERDA. Se observa que, efectivamente, parece existir una relación de proporcionalidad. Debe tenerse en cuenta, no obstante, que el factor de calibración utilizado para la evaluación de $[N-H]$ se estableció para nitruro de silicio. En el caso del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, Denisse *et al.*,¹¹ en una comparación entre el método basado en FTIR y medidas de NRA (*Nuclear Reaction Analysis*), encuentran, en general, un buen acuerdo entre ambas técnicas, pero para composiciones con α en torno a 0.14 se observa un fuerte aumento de la actividad del pico de absorción N-H. En definitiva, las concentraciones de H calculadas a partir de los picos de absorción pueden tener cierto error asociado a modificaciones de los factores de calibración en función de la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

En la figura 3.10 se muestra la concentración total de H (ecuación 3.9c), en función de ν_{SiON} , para las series R0.88a, R1.6a, R5.0a y R9.1a.

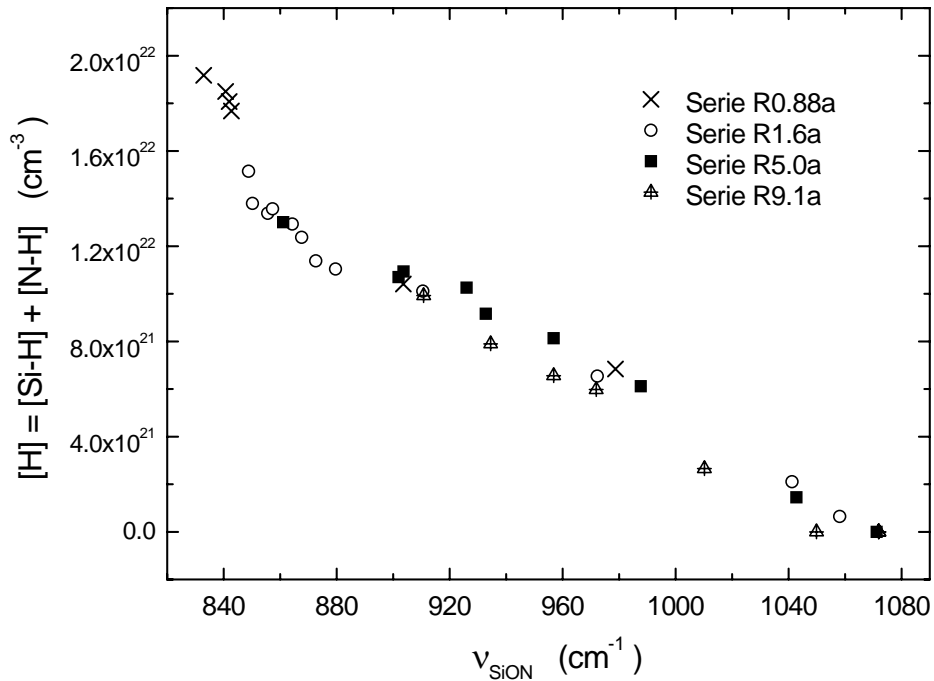


Figura 3.10. Contenido total de H, determinado a partir de las bandas de absorción N-H y Si-H *stretching*, en función de la posición del pico Si-O/Si-N *stretching*.

El contenido total de H, para muestras de la misma composición, es similar en las series R1.6a y R5.0a. En la serie R9.1a el contenido de H es ligeramente inferior. Las muestras de la serie R0.88a, para composiciones cercanas al nitruro muestran un contenido de H superior, debido a la elevada concentración de enlaces Si-H.

Es interesante comparar los resultados obtenidos en este trabajo para $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ depositado mediante ECR a partir de N_2 , O_2 y SiH_4 , con resultados de otros autores que obtienen $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ con otras técnicas activadas por plasma.^{1,3,10,12,13,14} En todas las referencias anteriores se utiliza SiH_4 como fuente de Si, y N_2O como fuente de O (aunque también proporciona átomos de N), salvo en la referencia 3, en la que se utiliza O_2 . Como fuente de N se emplea NH_3 (referencias 1, 3 y 13), N_2 (referencias 10 y 14) o N_2 y NH_3 (referencia 12). En estos trabajos se utiliza la técnica PECVD, a RF, y en las referencias 1 y 14 se emplea la técnica de plasma remoto. Las temperaturas de depósito oscilan entre 200 °C y 500 °C. (Recordemos que los resultados presentados hasta el momento en esta tesis corresponden a depósitos a temperatura ambiente, en torno a 50°C).

En todos los trabajos se observa una disminución del contenido de H al aproximarse la composición al óxido, tanto para los enlaces Si-H, como para los enlaces N-H. Esta es la misma tendencia que hemos visto en este capítulo (figuras 3.6, 3.8 y 3.10). Los contenidos de H para muestras depositadas a partir de NH_3 , para composiciones cercanas al nitruro, oscilan entre 2×10^{22} y $3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, mientras que, en general, los valores para muestras depositadas a partir de N_2 son inferiores; en torno a 1×10^{22} y $2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

En nuestro caso, también utilizando N_2 , para la serie R0.88a, que está depositada con una presión parcial de SiH_4 alta, se observan concentraciones de H inferiores a $2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, mientras que para el resto de las series, para composiciones cercanas al nitruro, obtenemos concentraciones de H en torno a $1.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. El contenido de H de nuestras muestras es relativamente bajo, en buen acuerdo con los resultados publicados que utilizan N_2 en vez de NH_3 como gas precursor de N. Más adelante veremos que al aumentar la temperatura de depósito se obtienen contenidos de H incluso menores.

3.4.2. C ONTENIDO DE H OBTENIDO POR HI-ERDA. COMPARACIÓN CON LOS RESULTADOS DE FTIR

En la figura 3.11 se muestra el contenido de H determinado por HI-ERDA, así como el contenido de H total, obtenido por FTIR, para las series R1.6b y R5.0b.

Se observa un acuerdo bueno entre ambas técnicas de medida. No obstante, para composiciones cercanas al nitruro, los valores obtenidos por FTIR tienden a ser ligeramente superiores a los de HI-ERDA, mientras que para composiciones cercanas al óxido ocurre lo contrario.

Para estudiar con detalle esta tendencia, en la figura 3.12 se representa el factor K , definido como:

$$K = \frac{[H]_{HI-ERDA}}{(A_{Si-H} + 1.4 \times A_{N-H})/d} \quad [3.10]$$

donde $[H]_{HI-ERDA}$ es la concentración de H determinada por HI-ERDA, A_{Si-H} y A_{N-H} son las áreas de los picos de absorción Si-H y N-H *stretching* y d es el espesor de la muestra.

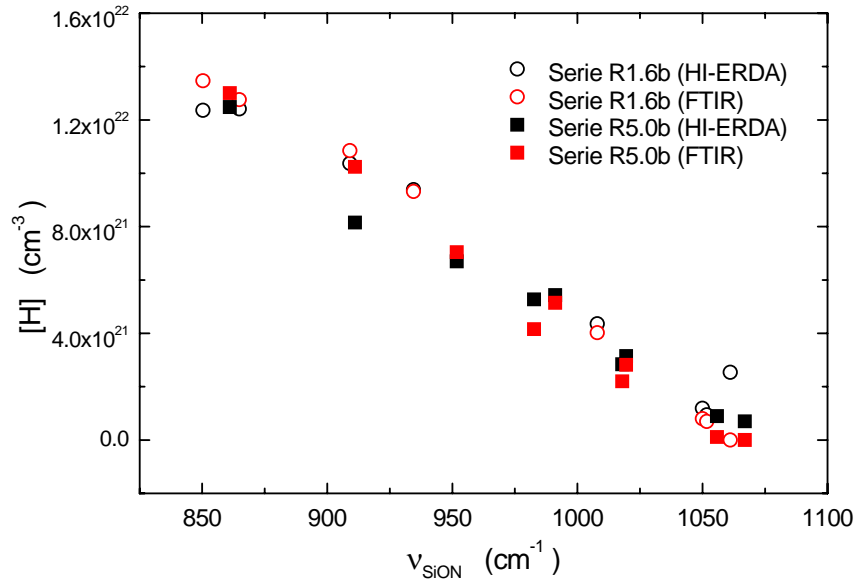


Figura 3.11. Contenido total de H, obtenido por HI-ERDA y FTIR, en función de la posición del pico Si-O/Si-N *stretching*.

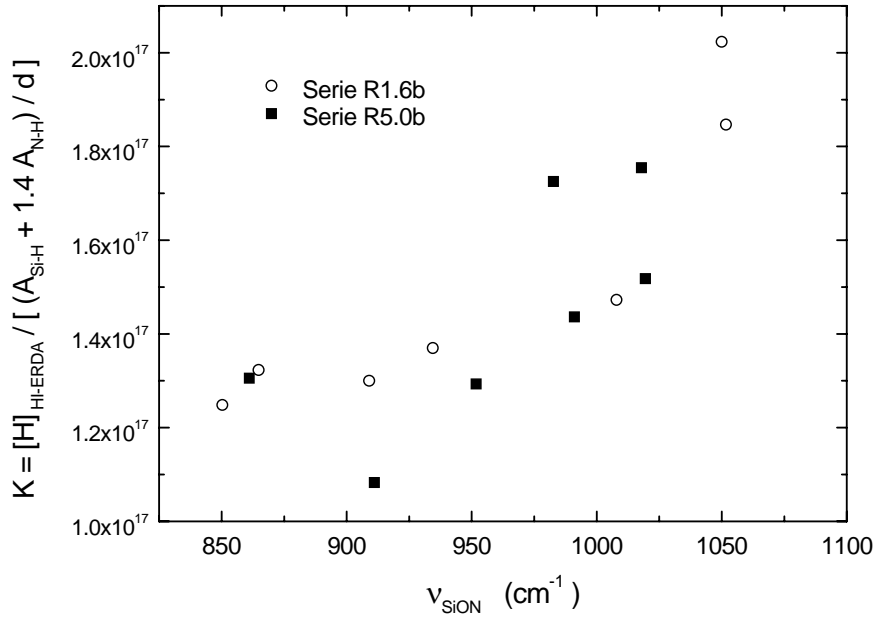


Figura 3.12. Factor de calibración K para las bandas de absorción Si-H y N-H *stretching*, tomando como referencia el contenido de H medido por HI-ERDA, en función de ν_{SiON} .

(Puesto que en el cálculo de $[H]_{\text{HI-ERDA}}$ también interviene d y las medidas de FTIR y HI-ERDA se han realizado en las mismas muestras, errores en la determinación de d no afectan al cálculo de K).

El factor K es justamente el factor de calibración determinado por Lanford y Rand⁹ (véase la ecuación 3.9c) utilizando como referencia medidas de NRA para la determinación del contenido de H. Para muestras de nitruro, este valor es 1.36×10^{17} .

En la figura 3.12 se observa que el factor de calibración obtenido utilizando como patrón las medidas de HI-ERDA está en muy buen acuerdo con el de Lanford y Rand. No obstante, aunque las medidas presentan cierta dispersión, se observa una tendencia a aumentar el valor de K a medida que la composición se aproxima al óxido. A partir de los datos de la figura 3.12 es difícil concluir de forma clara y rotunda que exista esta dependencia del valor del factor de calibración con la composición, aunque sí se sugiere esta posibilidad. Veremos en el capítulo siguiente que otras propiedades de las bandas de absorción Si-H y N-H *stretching*, por ejemplo, su posición, sí se ven claramente afectadas

por la composición. Debe tenerse en cuenta también que para evaluar K en la serie R1.6b se ha supuesto que el factor de sensibilidad relativo de las dos bandas es 1.4, de acuerdo con la referencia 8, independientemente de la composición.

En cualquier caso, las posibles variaciones de K con la composición no son muy grandes y el valor del contenido de H estimado a partir de las bandas de absorción se aproxima mucho al real.

Este resultado podría sugerir que el contenido de H no ligado es despreciable, ya que las medidas FTIR sólo detectan el H presente en forma de enlaces Si-H y N-H. Sin embargo, el factor de calibración se determinó utilizando como patrón medidas de NRA,⁹ que detecta tanto el H ligado como el no ligado. Por lo tanto, el método de Lanford y Rand proporciona un valor del contenido total de H, sin distinguir realmente el H ligado del no ligado.

En la figura 3.11, se observa una discrepancia entre los resultados de FTIR y HI-ERDA para la muestra de la serie R1.6b de composición prácticamente óxido, ($\nu_{SiON} = 1061 \text{ cm}^{-1}$). Esta diferencia se debe a la presencia de enlaces O-H en esa muestra concreta. Estos enlaces no se han tenido en cuenta en la determinación del contenido de H mediante FTIR, al no disponer de factores de calibración como en el caso de las bandas Si-H y N-H. El cociente entre el contenido de H medido por HI-ERDA y el área de la banda O-H *stretching* nos daría un factor de calibración de 0.95×10^{17} , similar al de las otras bandas. No se han detectado enlaces O-H en ninguna otra muestra.

En la figura 3.13 se muestra la concentración de H en función de la concentración de N, ambas determinadas por HI-ERDA, para las series R1.6b y R5.0b. En ambos casos se observa una relación de proporcionalidad:

$$[H] = X_H [N] \quad [3.11]$$

Los datos que se obtienen para la constante de proporcionalidad son:

Serie R1.6b: $X_H = 0.333 \pm 0.008$; Coeficiente de regresión $r = 0.996$

Serie R5.0b: $X_H = 0.300 \pm 0.009$; Coeficiente de regresión $r = 0.992$

Este comportamiento ya se observó para la concentración de enlaces N-H (figura 3.9). Los resultados de la figura 3.13 nos permiten concluir que el contenido de H total, incluyendo enlaces Si-H (presentes en la serie R1.6b) y posible H no ligado, es prácticamente proporcional al contenido de N en las muestras estudiadas.

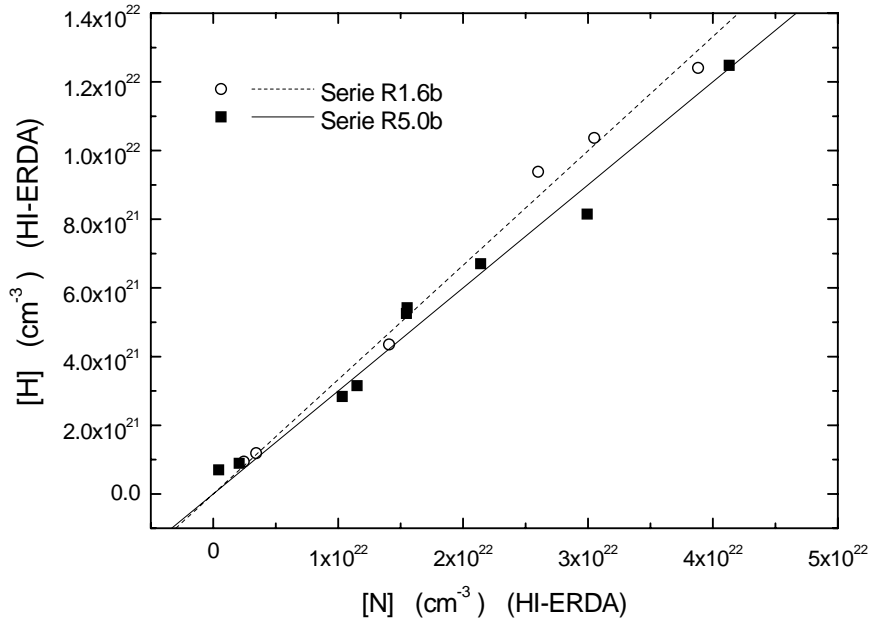


Figura 3.13. Concentración de H en función de la concentración de N, determinadas por HI-ERDA, y relación de proporcionalidad.

3.4.3. I INFLUENCIA DEL H EN LA COMPOSICIÓN

En este apartado estudiaremos las desviaciones con respecto a la composición estequiométrica (ecuaciones 3.3a-3.3e) debidas a la presencia de H.

En primer lugar trataremos el caso de la presencia de enlaces N-H (es el caso de la serie R5.0b), por ser más sencillo, y después la presencia simultánea de enlaces N-H, Si-H y posibles enlaces Si-Si.

Influencia de los enlaces N-H en la composición

Para considerar la presencia de enlaces N-H, el modelo propuesto para el oxinitruro estequiométrico debe modificarse de modo que, además de enlaces Si-N y Si-O, sean posibles enlaces N-H. Por otra parte, en apartados anteriores hemos visto que la concentración de enlaces N-H es proporcional a la concentración de N. Sea X_{NH} la constante de proporcionalidad:

$$[N-H] = X_{NH}[N] \quad [3.12a]$$

Teniendo en cuenta los números de coordinación del Si, el O y el H:

$$4[\text{Si}] = [\text{Si} - \text{O}] + [\text{Si} - \text{N}] \quad [3.12b]$$

$$2[\text{O}] = [\text{Si} - \text{O}] \quad [3.12c]$$

$$3[\text{N}] = [\text{Si} - \text{N}] + [\text{N} - \text{H}] \quad [3.12d]$$

Combinando 3.12a y 3.12d:

$$(3 - X_{\text{NH}})[\text{N}] = [\text{Si} - \text{N}] \quad [3.12e]$$

Sustituyendo 3.12e y 3.12c en 3.12b, y dividiendo por $[\text{Si}]$:

$$4[\text{Si}] = 2[\text{O}] + (3 - X_{\text{NH}})[\text{N}] \quad [3.12f]$$

$$4 = 2x + (3 - X_{\text{NH}})y \quad [3.12g]$$

La relación 3.12g, correspondiente a $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ con una concentración de enlaces N-H proporcional a la concentración de N, es análoga a la obtenida para muestras estequiométricas (ecuación 3.3e), pero el coeficiente del índice y es menor, ya que el número de coordinación eficaz del N para dar lugar a enlaces Si-N disminuye.

De acuerdo con la expresión 3.12g, una representación de x frente a y es lineal, igual que la relación estequiométrica, con el mismo término independiente, pero con una pendiente menor (en valor absoluto).

En la figura 3.14 se representa x frente a y , (utilizando las medidas de HI-ERDA) para la serie R5.0b, en la que solo se observan enlaces N-H. La línea continua corresponde al ajuste de los datos a la ecuación 3.12g y la discontinua a la relación estequiométrica (ecuación 3.3e).

El valor obtenido para la constante de proporcionalidad X_{NH} es el siguiente:

$$\text{Serie R5.0b: } X_{\text{NH}} = [\text{N-H}] / [\text{N}] = 0.21 \pm 0.06; \quad r = -0.995$$

Este valor es claramente inferior al que se obtiene para la constante de proporcionalidad $X_{\text{H}} = [\text{H}] / [\text{N}]$ considerando el contenido de hidrógeno total ($X_{\text{H}} = 0.300$ para la serie R5.0b). En el caso de la serie R5.0b, los únicos enlaces de H que se detectan son los enlaces N-H, cuyo efecto se ha tenido en cuenta en el modelo. La diferencia entre X_{NH} y X_{H} solo puede explicarse por la presencia de H no ligado en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

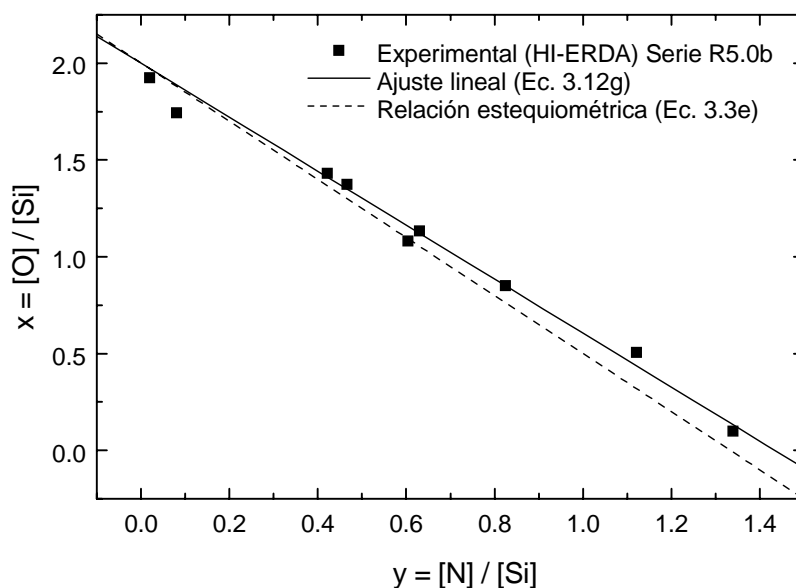


Figura 3.14. x en función de y , obtenidas por HI-ERDA para la serie R5.0b, ajuste lineal (línea continua) al modelo $[\text{N-H}] = X_{\text{NH}}[\text{N}]$ (ecuación 3.12g) y relación para SiO_xN_y estequiométrico (línea discontinua).

En el caso del $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$, en trabajos anteriores se ha encontrado un aumento de la densidad de enlaces Si-H y N-H al someter las muestras a tratamientos de recocido rápido.¹⁵ Veremos en el capítulo 5 que en las muestras de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ depositadas en este trabajo se observa este mismo comportamiento. Estos resultados apoyan la conclusión de la presencia de H no ligado.

La determinación del factor de proporcionalidad X_{NH} permite evaluar la concentración de enlaces N-H (ecuación 3.12a). Para el caso de la serie R5.0b esta concentración corresponde a la concentración de H ligado.

En la figura 3.15 se compara la concentración de enlaces N-H calculada de este modo, utilizando la concentración de N obtenida por HI-ERDA, con la concentración de H asociada a la banda de absorción N-H *stretching* calculada con el método de Lanford y Rand. También se muestra la concentración de H total determinada por HI-ERDA.

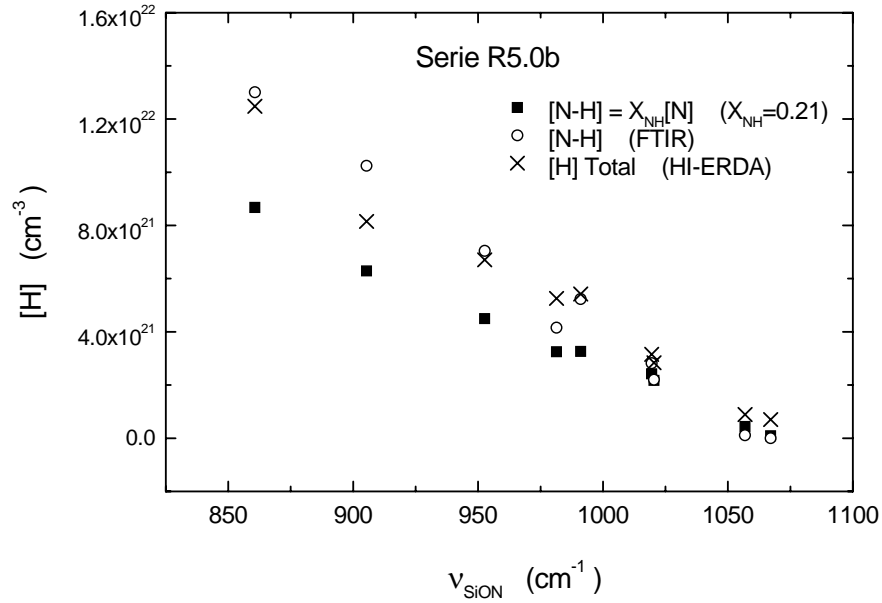


Figura 3.15. Concentración de enlaces N-H calculada como $[\text{N-H}] = X_{\text{NH}} [\text{N}]$, utilizando el valor $X_{\text{NH}} = 0.21$ obtenido en el ajuste de la figura 3.14; concentración de H asociada a la banda de absorción N-H *stretching* utilizando el factor de calibración de Lanford y Rand; y concentración de H total determinada por HI-ERDA.

Se observa que el valor obtenido utilizando el factor de calibración determinado por Lanford y Rand es superior a la concentración de H ligado en forma de enlaces N-H. Como ya se explicó anteriormente, el factor de calibración de Lanford y Rand fue determinado basándose en contenidos totales de H, sin distinguir H ligado de H no ligado. El modelo propuesto para describir las desviaciones de la composición con respecto a la relación estequiométrica como consecuencia de la presencia de enlaces N-H, permite determinar la concentración de H ligado (igual a la concentración de enlaces N-H en la serie R5.0b) siempre que se conozca la concentración absoluta de N y los índices x e y se hayan determinado con suficiente precisión.

En este trabajo, las medidas de HI-ERDA nos han permitido determinar tanto la concentración de H ligado (concentración de enlaces N-H) como la concentración de H total, encontrando evidencia de la presencia de H no ligado en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, como se aprecia en la figura 3.15.

Una consecuencia de las relaciones 3.12 es que el parámetro de composición α debe corregirse para incluir el efecto de los enlaces N-H. Si utilizamos una nomenclatura para el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ análoga a la ecuación 3.7, separando las fracciones de óxido y nitruro, tenemos:

$$\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z \leftrightarrow (\text{SiO}_2)_{\alpha'}(\text{SiN}_m:\text{H})_{1-\alpha'} \quad [3.13]$$

donde se acepta que el H forma parte de la fracción de nitruro, ya que el contenido de H es proporcional al contenido de N (figura 3.13).

El índice m tiene en cuenta la presencia de enlaces N-H:

$$m = \frac{4}{3 - X_{\text{NH}}}$$

Definimos el parámetro α' de forma análoga al caso de muestras estequiométricas (ecuación 3.5):

$$\alpha' = \frac{[\text{Si}-\text{O}]}{[\text{Si}-\text{O}] + [\text{Si}-\text{N}]} = \frac{2x}{2x + (3 - X_{\text{NH}})y} \quad [3.14]$$

La diferencia entre α y α' es muy pequeña, siendo máxima para composiciones medias en las que la diferencia es del orden de un 3%.

Influencia de los enlaces Si-H y Si-Si en la composición.

En el apartado anterior hemos tratado el caso de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ en el que el H ligado aparece sólo en forma de enlaces N-H, como es el caso de la serie R5.0b. Consideremos ahora el caso de la serie R1.6b, en la que aparecen tanto enlaces N-H como enlaces Si-H, aunque la concentración de enlaces N-H es mayoritaria.

Aunque es correcto suponer que la concentración de enlaces N-H es proporcional a la de N, hemos visto a lo largo de este capítulo que no se puede establecer una relación análoga entre la concentración de enlaces Si-H y la de Si.

Basándonos en la desaparición de los enlaces Si-H a medida que la composición se aproxima al óxido y en la relación de proporcionalidad observada entre la concentración total de H y la de N (figura 3.13), vamos a plantear un modelo en el que la concentración de enlaces Si-H se supone también proporcional a la concentración de N:

$$[\text{Si}-\text{H}] = X_{\text{SiH}}[\text{N}] \quad [3.15a]$$

La presencia de enlaces Si-H implica que hay un exceso de Si frente a O y N en el material, con respecto a la relación estequiométrica. Por lo tanto, consideraremos una posible concentración de enlaces Si-Si, que, al estar relacionada con los enlaces Si-H, también se supondrá proporcional al contenido de N:

$$[\text{Si}-\text{Si}] = X_{\text{SiSi}}[\text{N}] \quad [3.15b]$$

También existe una concentración de enlaces N-H proporcional a $[\text{N}]$ (ecuación 3.12a).

Con un planteamiento análogo al de las ecuaciones 3.12:

$$4[\text{Si}] = [\text{Si}-\text{O}] + [\text{Si}-\text{N}] + 2[\text{Si}-\text{Si}] + [\text{Si}-\text{H}] \quad [3.15c]$$

$$4 = 2x + (3 - X_{\text{NH}} + X_{\text{SiH}} + 2X_{\text{SiSi}})y \quad [3.15d]$$

La relación entre los índices x e y es también lineal, con el mismo término independiente que en el caso estequiométrico y en el caso anterior, pero con una pendiente mayor (en valor absoluto) que en el caso de que solo existan enlaces N-H y que puede ser mayor o menor que en el caso estequiométrico, según predominen los enlaces Si-H y Si-Si o los enlaces N-H. Desde el punto de vista de la relación entre los índices x e y , la presencia de enlaces Si-H y Si-Si compensa el efecto de los enlaces N-H.

En la figura 3.16 se muestra x en función de y (utilizando los resultados de HI-ERDA) para la serie R1.6b, que contiene enlaces Si-H y N-H (con $[\text{N-H}] > [\text{Si-H}]$). El ajuste lineal correspondiente a la relación 3.15d (línea continua). La relación estequiométrica (ecuación 3.3e) se representa como una línea discontinua.

Del ajuste se obtiene:

$$\text{Serie R1.6b: } X_{\text{NH}} - X_{\text{SiH}} - 2X_{\text{SiSi}} = 0.14 \pm 0.06; \quad R = -0.997$$

La diferencia con respecto a las muestras estequiométricas en este caso es menor, como consecuencia de una menor concentración de enlaces N-H y una compensación parcial de su efecto por la presencia de enlaces Si-H y Si-Si.

En este caso, el modelo no permite evaluar las concentraciones de enlaces N-H y Si-H.

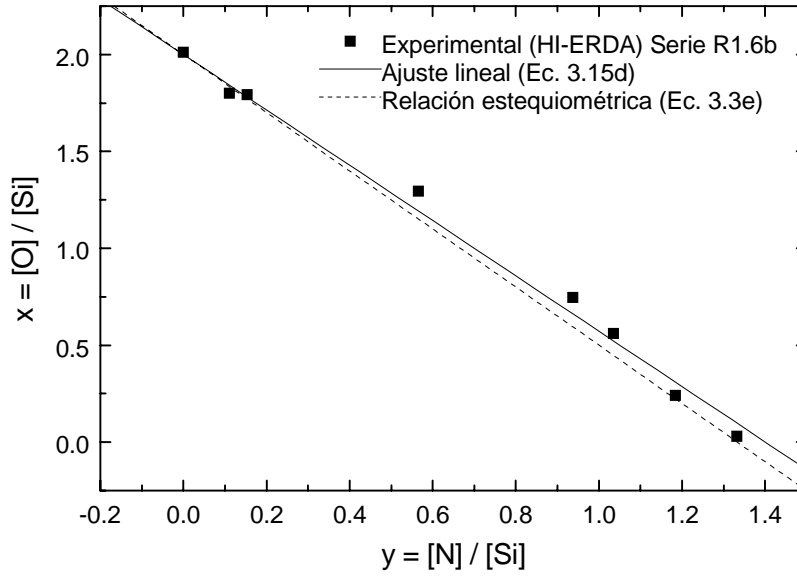
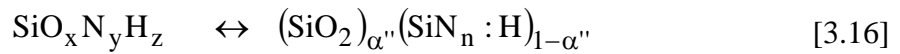


Figura 3.16. x en función de y , obtenidas por HI-ERDA para la serie R1.6b, ajuste lineal (línea continua) a la ecuación 3.15d y relación para SiO_xN_y estequiométrico (línea discontinua).

Con respecto al parámetro α , el modelo utilizado supone que cualquier desviación con respecto a la relación estequiométrica se localiza en la fracción de nitruro. Definimos el parámetro α'' de manera análoga al caso anterior, aunque ahora su significado es algo diferente:



$$\alpha'' = \frac{[\text{Si}-\text{O}]}{[\text{Si}-\text{O}] + [\text{Si}-\text{N}] + [\text{Si}-\text{H}] + 2[\text{Si}-\text{Si}]} \quad [3.17]$$

$$\alpha'' = \frac{2x}{2x + (3 - X_{\text{NH}} + X_{\text{Si-H}} + 2X_{\text{SiSi}})y}$$

con:

$$n = \frac{4}{3 - X_{\text{NH}} + X_{\text{SiH}} + 2X_{\text{SiSi}}}$$

Aunque el ajuste de los datos experimentales a este modelo es bueno, debe tenerse en cuenta que las ecuaciones 3.15a y 3.15b son solo una primera aproximación al problema. Este modelo, por ejemplo, no justifica completamente el comportamiento del parámetro β observado en la figura 3.5. Si bien el modelo predice valores de β inferiores para la serie R1.6b que para la serie R5.0b, en ambos casos predice un decrecimiento continuo de este parámetro.

Los buenos resultados pueden deberse a que la concentración de enlaces N-H es mayor y su efecto predomina sobre el de los enlaces Si-H. Para muestras con mayor contenido de Si, veremos en el siguiente capítulo que se observa separación de fases, lo cual, en principio, es poco deseable en cualquier aplicación, especialmente en las estructuras MIS. Por esta razón no se ha llevado a cabo un estudio más detallado de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ rico en Si.

3.5. CONTROL DE LA COMPOSICIÓN MEDIANTE LOS PARÁMETROS DE DEPÓSITO

Recordemos que en todos los depósitos realizados los valores de la potencia de microondas y la presión total se han mantenido fijos, de modo que los únicos parámetros que se han utilizado para controlar el proceso son la relación de flujos de gases precursores y la temperatura. Veremos que, aunque el aumento de la temperatura de depósito resulta en un menor contenido de H en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, su influencia en la composición, aparte de este efecto, no es significativa. Así, el control de la composición se lleva a cabo mediante el ajuste de la relación de flujos de gases precursores.

3.5.1. CONTROL DE LA COMPOSICIÓN MEDIANTE LA RELACIÓN DE FLUJOS DE GASES PRECURSORES

En el capítulo anterior se definieron los parámetros R , R' y Q , que relacionan los flujos de los gases precursores $\phi(\text{SiH}_4)$, $\phi(\text{O}_2)$ y $\phi(\text{N}_2)$:

$$R = \frac{\phi(\text{O}_2) + \phi(\text{N}_2)}{\phi(\text{SiH}_4)} ; \quad R' = \frac{\phi(\text{O}_2)}{\phi(\text{N}_2)} ; \quad Q = \frac{\phi(\text{O}_2)}{\phi(\text{SiH}_4)} \quad [3.18]$$

Puesto que el flujo total $\phi(\text{SiH}_4) + \phi(\text{O}_2) + \phi(\text{N}_2)$ se mantiene fijo en 10.5 ml/min en todos los depósitos, R determina la presión parcial de SiH_4 durante el depósito y, para un

valor determinado de R , R' o Q determinan la presión parcial de O_2 con respecto a la de N_2 .

Control del parámetro α (fracción de óxido)

El parámetro α , que indica la fracción de óxido correspondiente al $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, o lo que es lo mismo, en qué punto del intervalo de composiciones entre óxido y nitruro se encuentra el material, es el más representativo, ya que es el que determina principalmente las propiedades del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

En la figura 3.17 se muestra la posición del pico Si-O/Si-N *stretching*, ν_{SiON} (recordemos que este parámetro es prácticamente equivalente a α), en función del parámetro R' , para distintos valores de R .

En principio, cuanto mayor sea la presión parcial de O_2 frente a la de N_2 , es de esperar que la composición del material depositado se aproxime más al óxido. Efectivamente, para un valor determinado de R , al aumentar R' la composición varía desde nitruro hasta óxido. Sin embargo, como se observa en la figura, para distintos valores de R los mismos valores de R' dan lugar a composiciones muy distintas.

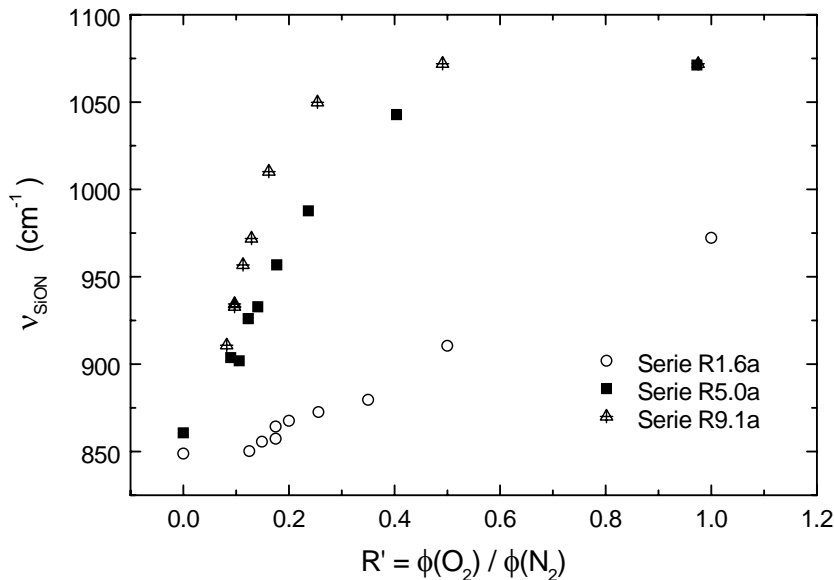


Figura 3.17. Posición del pico Si-O/Si-N *stretching* en función de R' .
En las figuras 3.18a y 3.18b se representa ν_{SiON} en función del parámetro Q . En el

caso de las series R1.6b y R5.0b también se representa directamente el parámetro α en función de Q (figura 3.19). El comportamiento de ν_{SiON} y α , como ya se discutió anteriormente, es el mismo.

Aunque en las figuras 3.18a, 3.18b y 3.19 se observa una cierta influencia del parámetro R , se aprecia que la composición viene determinada principalmente por el parámetro Q .

En el caso de composiciones muy cercanas al nitruro, se observa que para las series R5.0 ν_{SiON} , es mayor que para las series R1.6. Por el contrario, para muestras en las que hay una incorporación significativa de O, las muestras depositadas con valores menores de R presentan valores mayores de ν_{SiON} (composiciones más cercanas al óxido).

En la figura 3.19 se observa que el valor de α correspondiente a $Q = 0$ es algo mayor que 0. Incluso en aquellas muestras depositadas sin introducir O_2 se detecta una pequeña cantidad de O, (1.1% en la serie R1.6b y 3.5% en la serie R5.0b, según las medidas de HI-ERDA). Este oxígeno puede proceder de gas residual en la cámara antes de realizar el depósito o, como ya se comentó, de la pulverización de la campana de cuarzo. Al ser menor la presión parcial de SiH_4 para la serie R5.0b, este oxígeno adicional daría lugar a una relación oxígeno/ SiH_4 más alta, favoreciéndose la incorporación de O.

Por otro lado, la posición de la banda Si-N *stretching* en el $SiN_x:H$ depende de su composición exacta. En el caso de que existan enlaces N-H, se observa un desplazamiento de la banda Si-N *stretching* a mayores frecuencias cuanto mayor es la concentración de enlaces N-H.^{16,17} Este desplazamiento se debe a la diferencia de electronegatividad entre el H y el Si, de modo que la sustitución de un enlace Si-N por un enlace N-H resulta en una disminución de la longitud de los enlaces Si-N vecinos y un aumento de su frecuencia de oscilación. Aparte del mayor contenido de O en la serie R5.0b frente a la serie R1.6b, también la mayor concentración de enlaces N-H puede contribuir al desplazamiento del pico hacia mayores frecuencias para valores bajos de Q .

En la figura 3.20 se muestra ν_{SiON} para la serie Q0.8a en función del parámetro R . La tendencia de ν_{SiON} a disminuir a medida que R aumenta, para valores de Q suficientemente altos (aproximadamente $Q > 0.5$) se observa claramente en esta figura.

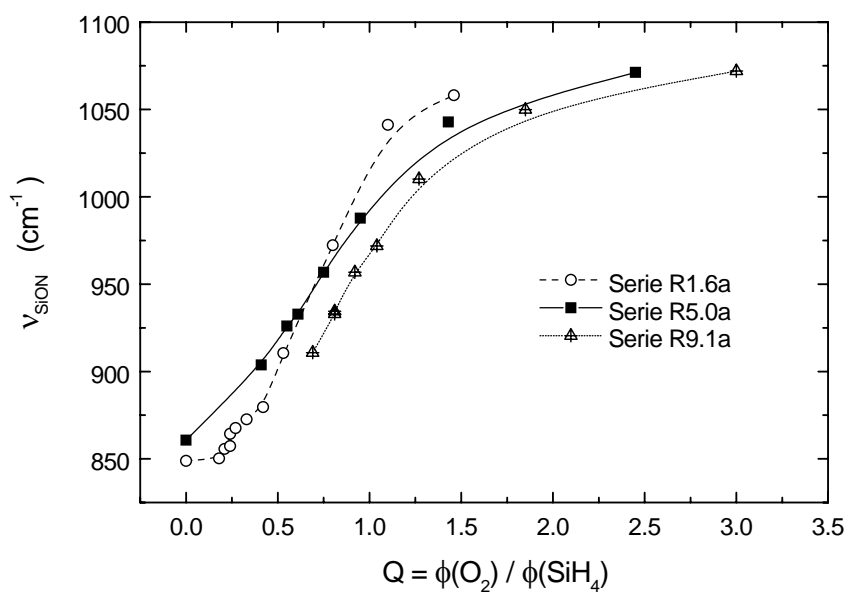


Figura 3.18a. Posición del pico Si-O/Si-N *stretching* en función de Q (series R1.6a, R5.0a y R9.1a).

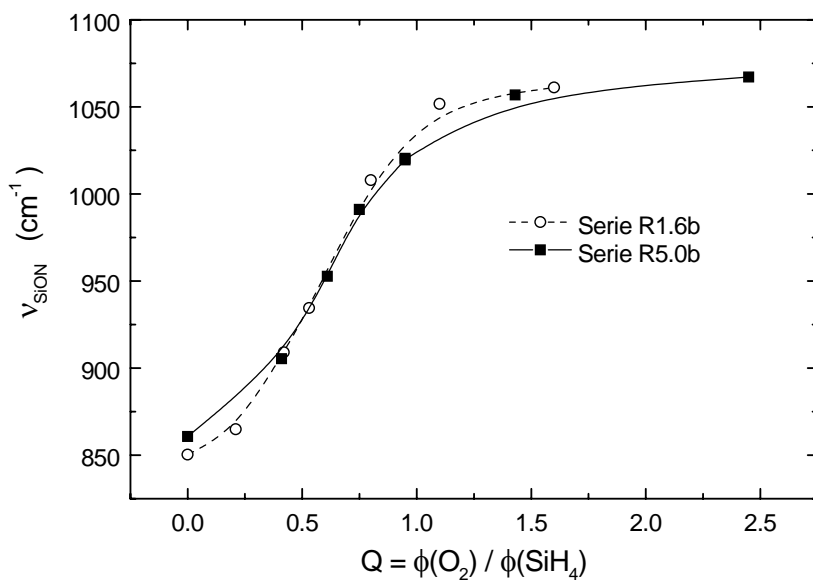


Figura 3.18b. Posición del pico Si-O/Si-N *stretching* en función de Q (series R1.6b y R5.0b).

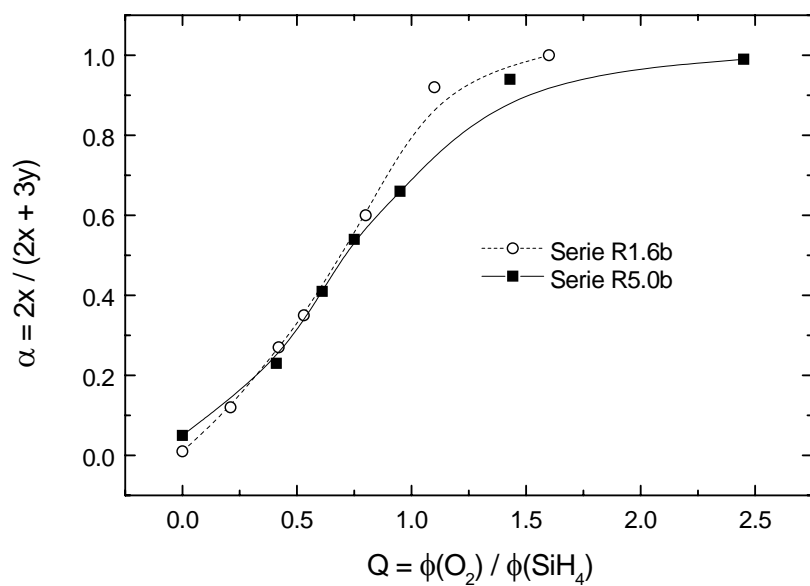


Figura 3.19. Parámetro α , obtenido por HI-ERDA, en función de Q (series R1.6b y R5.0b).

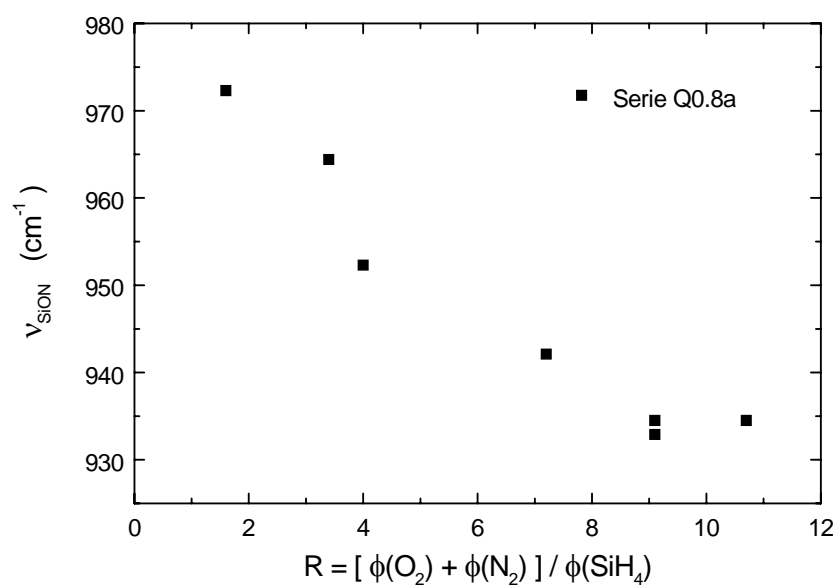


Figura 3.20. Posición del pico Si-O/Si-N *stretching* en función de R (serie Q0.8a).

La dependencia de la composición con los parámetros de depósito R y Q puede explicarse teniendo en cuenta el proceso de depósito. Como gases precursores se han utilizado SiH_4 , O_2 y N_2 , de modo que cada elemento que se incorpora a la película depositada procede de un único gas. De manera muy simplificada, podría considerarse que existen distintas reacciones posibles durante el crecimiento del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Una primera reacción correspondería a la reacción entre el N_2 y el SiH_4 para dar lugar a enlaces Si-N y SiH_4 . De la misma manera, el O_2 reacciona con el SiH_4 para dar lugar a enlaces Si-O. Por último, el SiH_4 puede reaccionar consigo mismo para dar lugar a enlaces Si-Si y Si-H.

Aquí el término “reacción” no es exacto, ya que el proceso de depósito involucra varios aspectos; básicamente: activación de los gases en el plasma para dar lugar a especies excitadas, transporte de estas especies al sustrato y reacción para dar lugar a la película depositada. En cualquier caso, los posibles enlaces presentes en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ solo pueden proceder de las combinaciones de gases mencionadas.

Obsérvese que la presencia de SiH_4 es imprescindible para el crecimiento, ya que todos los enlaces posibles involucran Si (exceptuando los enlaces N-H, pero no puede obtenerse una red formada solo por enlaces N-H). Este resultado se aprecia claramente en la figura 3.21, que muestra la disminución de la velocidad de depósito al aumentar el parámetro R (que es equivalente a disminuir la presión parcial de SiH_4).

Los procesos de formación de óxido (enlaces Si-O), nitruro (enlaces Si-N y N-H) y silicio amorfo (enlaces Si-Si y Si-H) son competitivos entre sí.

Consideremos de momento las reacciones de formación de enlaces Si-O y Si-N, cuya concentración relativa determina el valor del parámetro α . Al ser el O_2 más reactivo que el N_2 , la formación de enlaces Si-O predomina sobre la formación de enlaces Si-N. La mayor parte del SiH_4 se consume junto al O_2 para dar lugar a enlaces Si-O, mientras que el N_2 solo puede reaccionar con el SiH_4 sobrante. Al aumentar el parámetro $Q = \phi(\text{O}_2)/\phi(\text{SiH}_4)$, la proporción de enlaces Si-O es mayor y la composición más cercana al óxido, como se observa en las figuras 3.18 y 3.19.

En cuanto al efecto del parámetro R (figura 3.20), al aumentar este parámetro manteniendo Q constante, se está aumentando la relación $\phi(\text{N}_2)/\phi(\text{SiH}_4)$, de modo que la reacción de formación de enlaces Si-N se ve favorecida con respecto a la formación de enlaces Si-O, resultando composiciones menos ricas en O, con valores de v_{SiON} menores.

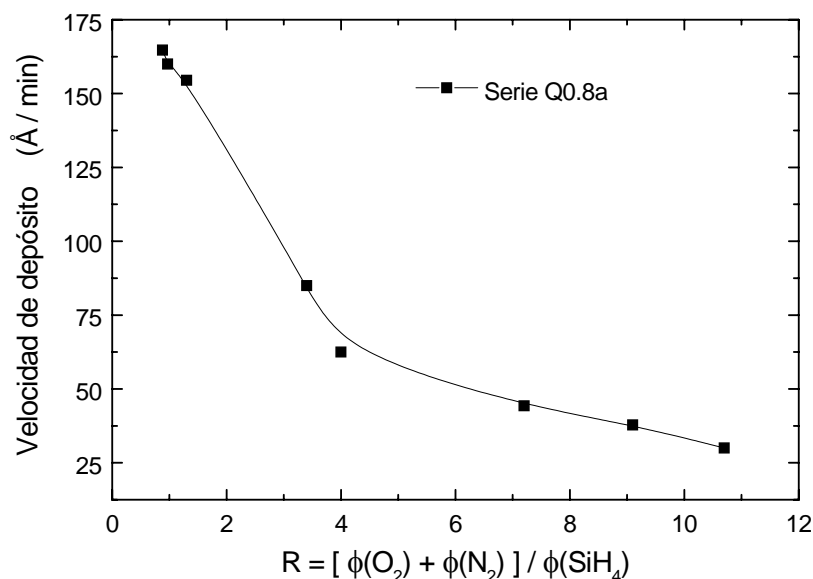


Figura 3.21. Velocidad de depósito en función de R (serie Q0.8a).

Un resultado muy importante es el amplio margen de variación del parámetro α (figuras 3.18 y 3.19), que cubre todo el rango de composiciones entre nitruro y óxido. La obtención de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ de composición cercana al nitruro utilizando como gas precursor el N_2 y técnicas de plasma de RF, requiere flujos del gas precursor de O muy pequeños en comparación con el flujo de N_2 ,¹⁴ lo cual resulta en una gran sensibilidad ante cualquier variación del flujo del gas precursor de O. En nuestro caso, la utilización de la técnica ECR, gracias a la intensa activación del N_2 , posibilita la obtención de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ de composición muy cercana al nitruro, con relaciones de flujos $\phi(\text{O}_2)/\phi(\text{N}_2)$ del orden de 0.1 (para la serie R1.6) permitiendo un control muy bueno del proceso de depósito.

En resumen, la composición, en lo referente a la incorporación de O frente a N, está principalmente determinada por el valor del parámetro $Q = \phi(\text{O}_2)/\phi(\text{SiH}_4)$, debido a la mayor reactividad del O_2 frente al N_2 . No obstante, el parámetro $R = [\phi(\text{O}_2) + \phi(\text{N}_2)]/\phi(\text{SiH}_4)$ tiene también una cierta influencia en la composición. La elección adecuada de estos parámetros permite obtener $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ en todo el rango de composiciones entre nitruro y óxido.

Influencia de la relación de flujos de gases precursores en el contenido de H y la riqueza en Si del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$

En el apartado anterior vimos que la concentración de enlaces Si-H es mayor cuanto menor es el parámetro de depósito R y que además disminuía drásticamente al acercarse la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ al óxido (figura 3.6). Por otro lado, la concentración de enlaces N-H tiende a aumentar al aumentar R , aunque para los valores más altos ($R = 9.1$) se produce una disminución (figura 3.8). En las figuras 3.22a y 3.22b se muestra más claramente la influencia del parámetro R en las concentraciones de enlaces Si-H y N-H para la serie Q0.8a.

La disminución de la concentración de enlaces Si-H al aumentar R tiene una explicación inmediata. Hemos visto que estos enlaces solo pueden proceder de la reacción del SiH_4 consigo mismo. Normalmente el SiH_4 se combina preferentemente con el O_2 y el N_2 para formar enlaces Si-O y Si-N, de modo que la formación de enlaces Si-H se producirá cuando haya un exceso de Si.¹⁸ Al aumentar R se disminuye la presión parcial de SiH_4 , de modo que el exceso de SiH_4 presente para valores bajos de R disminuye, e incluso desaparece, y el proceso de formación de enlaces Si-H se ve atenuado.

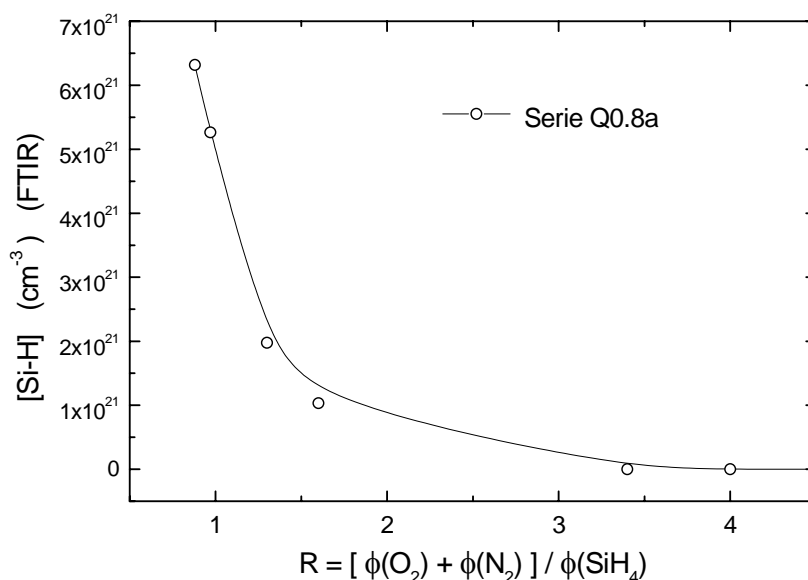


Figura 3.22a. Concentración de enlaces Si-H, obtenida a partir de la banda de absorción Si-H *stretching*, en función del parámetro R .

La disminución de $[Si-H]$ al aumentar el contenido de O en el $SiO_xN_yH_z$ (figura 3.6) está relacionada con la mayor reactividad del O_2 frente al N_2 . Hemos visto que la mayor incorporación de O corresponde a depósitos realizados con valores mayores de $Q = \phi(O_2)/\phi(SiH_4)$. La formación de enlaces Si-H compite con la formación de enlaces Si-N y Si-O. Al aumentar Q se estimula el proceso de formación de enlaces Si-O frente a Si-N. Al ser el primero más reactivo, la formación de enlaces Si-H se ve frenada, llegando a desaparecer para valores suficientemente altos de Q . Obsérvese que la ausencia de enlaces Si-H no es en realidad una característica de las muestras de composición cercana al óxido, sino un resultado del proceso de depósito empleado. Para un valor determinado de R , si Q es igual a 0, el SiH_4 reacciona con el N_2 y hay exceso de SiH_4 que da lugar a enlaces Si-H. Al aumentar Q , el SiH_4 también se combina con el O_2 , mucho más reactivo, de modo que la misma presión parcial de SiH_4 ya no da lugar a un exceso de SiH_4 .

Aunque la presencia de enlaces Si-Si no se ha detectado directamente, el proceso de formación de enlaces Si-Si está asociado también a la presencia de exceso de SiH_4 durante el depósito, de modo que la discusión anterior es aplicable a la concentración de enlaces Si-Si.

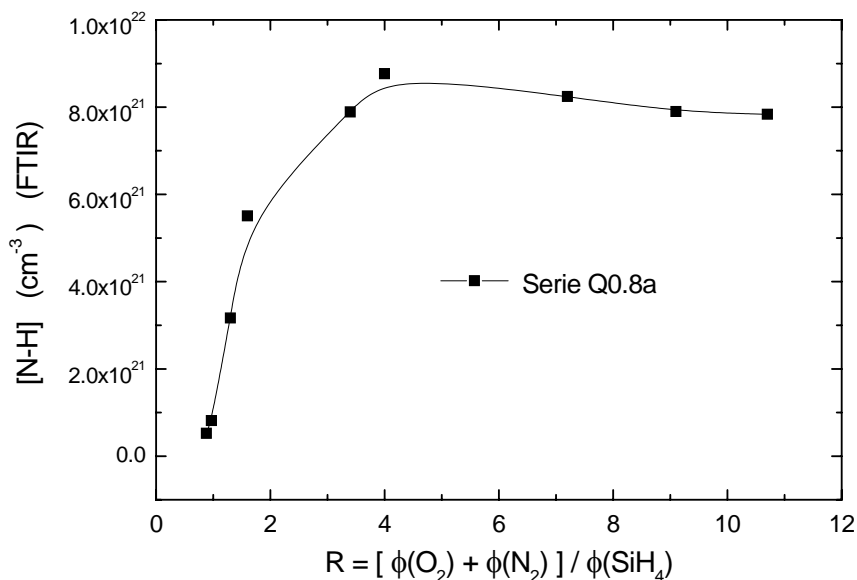


Figura 3.22b. Concentración de enlaces N-H, obtenida a partir de la banda de absorción N-H *stretching*, en función del parámetro R .

Por último, el aumento de la concentración de enlaces N-H al aumentar R (figura 3.22b) se debe a que un aumento de R manteniendo Q constante, como ya hemos visto, favorece la reacción entre el N_2 y el SiH_4 a partir de la cual se obtienen los enlaces Si-N y N-H. La disminución observada para los valores más altos de R puede estar relacionada con la disminución de la velocidad de depósito, que de alguna manera favorezca la formación de enlaces Si-N frente a enlaces N-H.

Como conclusión, aparte de la influencia de R en la composición descrita en el punto anterior, el parámetro R , al determinar la presión parcial de SiH_4 durante el depósito, controla la incorporación de Si al $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

Influencia de la relación de flujos de gases en la velocidad de depósito

Hemos visto anteriormente que al aumentar R la velocidad de depósito disminuye, ya que se disminuye la presión parcial de SiH_4 (figura 3.21). En las figuras 3.23a y 3.23b se muestra la velocidad de depósito para las series R1.6a, R5.0a, R9.1a, R1.6b y R5.0b en función del parámetro Q .

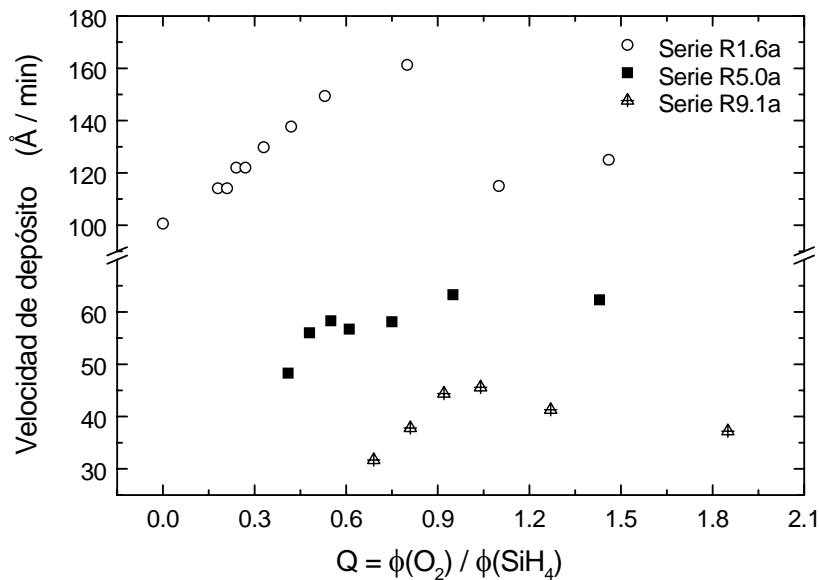


figura 3.23a. Velocidad de depósito en función de Q . (Series R1.6a, R5.0a y R9.1a)

En todos los casos se observa que al aumentar Q la velocidad de depósito aumenta hasta alcanzar un máximo y luego se mantiene o disminuye. El aumento de la velocidad de depósito es esperable, teniendo en cuenta la mayor reactividad del O_2 frente al N_2 .

La saturación y disminución de la velocidad de depósito corresponde al caso en que se obtienen muestras de composición muy cercana al óxido, en las que un aumento de Q durante el depósito puede resultar en un exceso de especies excitadas de oxígeno que podrían reaccionar produciendo nuevamente O_2 en vez de incorporarse al material.

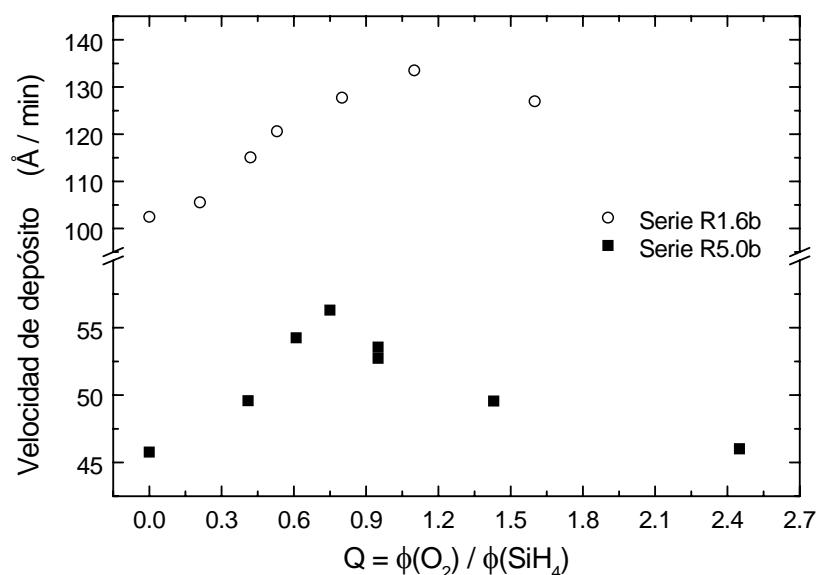


Figura 3.23b. Velocidad de depósito en función de Q . (Series R1.6b y R5.0b)

3.5.2. I INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE DEPÓSITO EN LA COMPOSICIÓN Y EL CONTENIDO DE HIDRÓGENO

Para estudiar la influencia de la temperatura de depósito se han seleccionado muestras de distintas composiciones y se han realizado depósitos desde temperatura ambiente hasta 200 °C, siempre manteniéndonos dentro del rango de temperaturas de depósito bajas.

En la figura 3.24 se muestra el parámetro de composición α (obtenido por AES) en función de la temperatura de depósito para distintas muestras. No se observan cambios significativos en la composición.

No obstante, a medida que la temperatura de depósito aumenta, sí se observa una disminución de la concentración de enlaces N-H, aunque no se aprecian variaciones significativas en la concentración de enlaces Si-H. Este comportamiento se muestra en la figura 2.25.

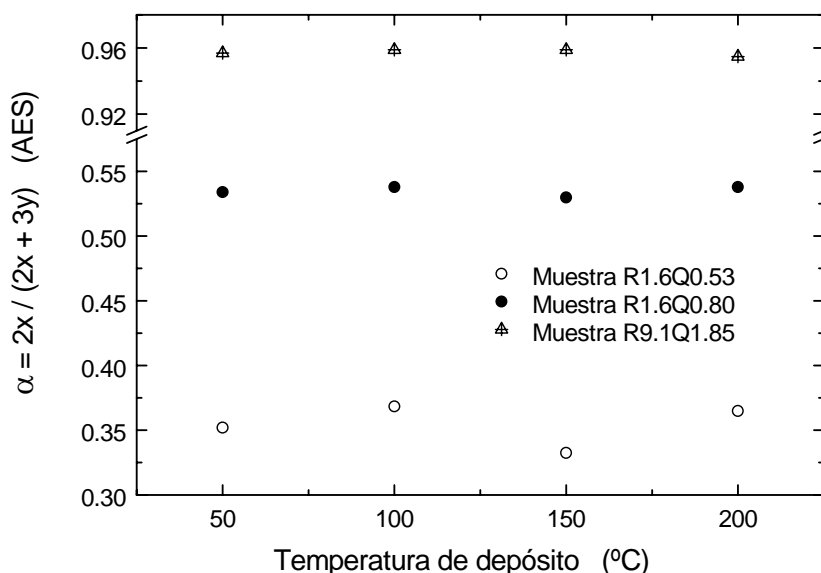


Figura 3.24. Parámetro α en función de la temperatura de depósito.

Además, en aquellas muestras que presentan una concentración apreciable de enlaces N-H, se observa también un ligero desplazamiento del pico de absorción Si-O/Si-N *stretching* hacia menores frecuencias, (figura 3.26a). En aquellas muestras con composiciones cercanas al óxido, en las que la concentración de enlaces N-H está por debajo del límite de detección, la posición de la banda no se ve afectada por la temperatura de depósito, (figura 3.26b).

La disminución de la concentración de H al aumentar la temperatura de depósito es un resultado conocido para nitruro de silicio y oxinitruro de silicio depositado mediante técnicas de plasma.^{10,16,19,20} Para que se produzca el crecimiento del material, las especies excitadas en el plasma deben ser adsorbidas en la superficie del sustrato donde se produce la reacción de formación del material. Un incremento de la temperatura de depósito puede influir en los coeficientes de adsorción de las distintas especies, modificando la incorporación de los distintos elementos al $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. La eliminación de H durante el crecimiento se produce incluso a muy bajas temperaturas.

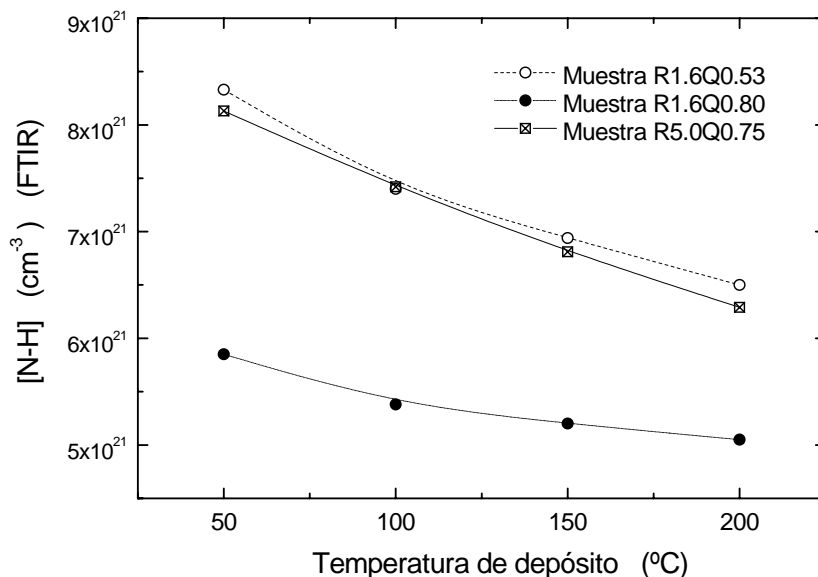


Figura 3.25. Concentración de enlaces N-H, obtenida a partir de la banda de absorción N-H *stretching*, en función de la temperatura de depósito.

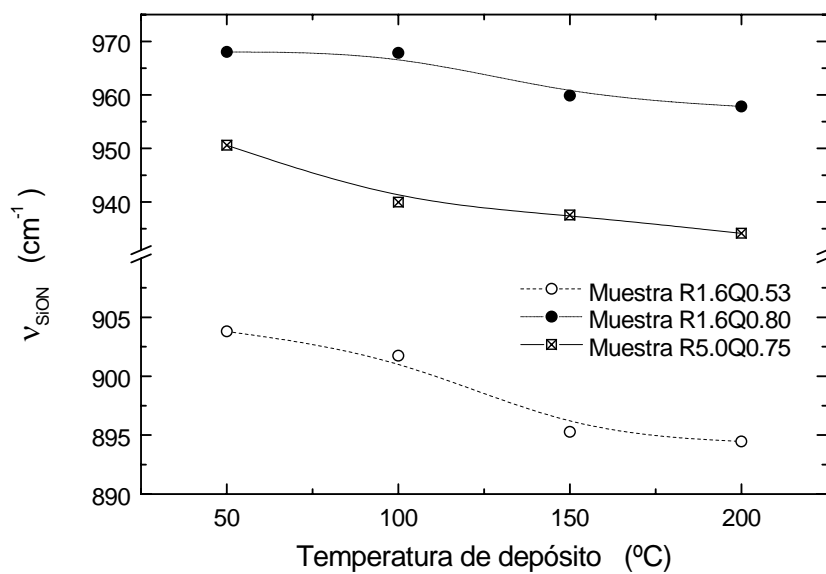


Figura 3.26a. Posición del pico de absorción Si-O/Si-N *stretching* en función de la temperatura de depósito.

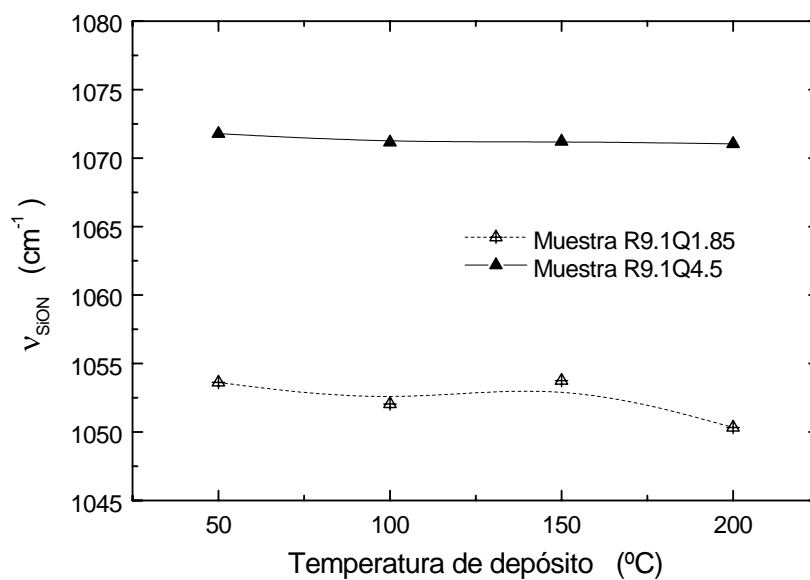


Figura 3.26b. Posición del pico de absorción Si-O/Si-N *stretching* en función de la temperatura de depósito.

En nuestro caso, la temperatura de depósito resulta en una ligera disminución de la velocidad de depósito, lo cual está en perfecto acuerdo con la disminución de los coeficientes de adsorción de las especies reactivas.

En cuanto al desplazamiento del pico de absorción Si-O/Si-N *stretching* a menores números de onda, hemos visto que una mayor concentración de enlaces N-H resulta en un aumento de ν_{SiON} . Lógicamente, la disminución de $[N-H]$ asociada al aumento de la temperatura de depósito supone una disminución de ν_{SiON} . Existe la posibilidad de que los enlaces N-H se vean sustituidos por enlaces Si-N durante el crecimiento del $SiO_xN_yH_z$. Este mecanismo también contribuiría a la disminución de ν_{SiON} .

3.6. REFERENCIAS

- ¹Y. Ma, G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 2504 (1994).
- ²A. Sassella. Phys. Rev. B **48**, 14208 (1993).
- ³L. -N. He, T. Inokuma, S. Hasegawa. Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1503 (1996).
- ⁴T. S. Eriksson, C. G. Granqvist. J. Appl. Phys. **60**, 2081 (1986).
- ⁵D. V. Tsu, G. Lucovsky, M. J. Mantini, S. S. Chao. J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1998 (1987).
- ⁶F. L. Martínez. “Estudio de la estabilidad térmica del a-SiN_x:H producido mediante la técnica de plasma ECR-CVD”. Tesis doctoral, Dpto. Física Aplicada III, Fac. CC. Físicas, UCM (2000).
- ⁷S. García. “Láminas delgadas de SiN_x:H y SiO_x depositadas mediante la técnica ECR-CVD para su aplicación en estructuras MIS”. Tesis doctoral, Dpto. Física Aplicada III, Fac. CC. Físicas, UCM (1996).
- ⁸J. T. Fitch, S. S. Kim, G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 1871 (1990).
- ⁹W. A. Lanford, M. J. Rand. J. Appl. Phys. **49**, 2473 (1978).
- ¹⁰W. R. Knolle, J. W. Osenbach, A. Elia. J. Electrochem. Soc. **135**, 1211 (1988).
- ¹¹C. M. M. Denisse, J. F. M. Janssen, F. H. P. M. Habraken, W. F. van der Weg. Appl. Phys. Lett. **52**, 1308 (1988).
- ¹²W. A. P. Claassen, H. A. J. Th. v. d. Pol, A. H. Goemans, A. E. T. Kuiper. J. Electrochem. Soc. **133**, 1458 (1986).
- ¹³C. M. M. Denisse, K. Z. Troost, J. B. Oude Elferink, F. H. P. M. Habraken, W. F. van der Weg, M. Hendriks. J. Appl. Phys. **60**, 2536 (1986).
- ¹⁴S. V. Hattangady, H. Niimi, G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 3017 (1996).
- ¹⁵F. L. Martínez, A. del Prado, I. Mártel, G. González-Díaz, W. Bohne, W. Fuhs, J. Röhrich, B. Selle, I. Sieber. Phys. Rev. B **63**, 245320 (2001).
- ¹⁶D. V. Tsu, G. Lucovsky, M. J. Mantini. Phys. Rev. B **33**, 7069 (1986).

- ¹⁷R. C. Budhani, S. Prakash, H. J. Doerr, R. F. Bunshah. J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1644 (1987).
- ¹⁸D. L. Smith. J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 1843 (1993).
- ¹⁹D. M. Brown, P. V. Gray, F. K. Heumann, H. R. Philipp, E. A. Taft. J. Electrochem. Soc. **115**, 311 (1968).
- ²⁰B. -R. Zhang, Z. Yu, G. J. Collins, T. Hwang, W. H. Ritchie. J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 176 (1989).

CAPÍTULO IV

PROPIEDADES ÓPTICAS Y

ESTRUCTURALES DEL OXINITRURO DE

SILICIO

4.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudiarán las propiedades ópticas y estructurales del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ depositado por ECR en función de la composición.

En el siguiente apartado discutiremos la estructura de enlaces del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ basándonos en las características del espectro de absorción. El principal objetivo será concluir si el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ obtenido presenta o no separación de fases, aunque también se prestará atención al orden estructural en función de la composición.

A continuación se estudiará el índice de refracción de las muestras obtenidas, teniendo en cuenta la influencia del contenido de H en la densidad del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ y cómo afecta al índice de refracción.

En el cuarto apartado se estudiará la densidad de defectos paramagnéticos.

Por último, se mostrarán los resultados correspondientes al efecto del bombardeo de iones de alta energía al que son sometidas las muestras durante las medidas de HI-ERDA.

4.2. ESTRUCTURA DE ENLACES DEL $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$

Como ya se explicó en el capítulo 2, la estructura de enlaces del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ puede estudiarse a partir de las propiedades de absorción, que dependen de los modos de vibración de los distintos enlaces presentes en el material. En este apartado discutiremos las características de las principales bandas de absorción y su relación con la estructura del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

Por otro lado, vimos también que la estructura fina de la transición Si LVV del espectro de emisión de electrones Auger es sensible al entorno químico, proporcionando información adicional con respecto a la estructura de enlaces del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

4.2.1. BANDA Si-O/Si-N *STRETCHING*

Forma y posición de la banda Si-O/Si-N *stretching*

La banda de absorción más importante del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ en el rango infrarrojo es la correspondiente al modo de vibración *stretching* de los enlaces Si-O y Si-N. En la mayoría de los trabajos publicados sobre $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, esta banda presenta un único pico cuya posición se sitúa entre las frecuencias características del nitruro y el óxido de silicio.^{1,2,3,4,5,6,7} Este comportamiento no se explica satisfactoriamente considerando que el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ esté formado por una mezcla de dos fases (óxido y nitruro), sino que corresponde a un material homogéneo. El modelo más extendido y que mejor se ajusta a los resultados experimentales es el modelo de enlace aleatorio (RBM, *Random Bonding Model*), propuesto originalmente por Philipp.⁸ Según este modelo, se considera que las unidades constitutivas básicas del oxinitruro de silicio son tetraedros con un átomo de Si en el centro y 4 átomos de O o N en los vértices, de modo que existen 5 tetraedros posibles: $\text{SiN}_j\text{O}_{4-j}$, con $j = 0, 1, 2, 3, 4$. La función dieléctrica del oxinitruro se obtiene a partir de las funciones dieléctricas asociadas a cada tetraedro aplicando la teoría del medio efectivo.⁹ En el caso de muestras cuya composición se desvíe de la estequiométrica, ya sea por la presencia de H o por la presencia de enlaces Si-Si, el modelo puede ampliarse considerando que en los vértices de los tetraedros, además de átomos de O y N, pueden aparecer también átomos de Si, átomos de H o grupos N-H, aumentando el número de tetraedros posibles.^{10,11} Alternativamente se pueden considerar como unidades constitutivas básicas el puente de oxígeno Si-O-Si, con siete configuraciones posibles

dependiendo de cuántos átomos de O y N se enlacen a los dos átomos de Si, y el triángulo de nitrógeno 3Si-N, con diez configuraciones posibles.¹²

En definitiva, cuando los picos de absorción Si-N *stretching* y Si-O *stretching* no se distinguen, sino que dan lugar a una única banda intermedia, se puede concluir que el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ es un material homogéneo, sin separación de fases, y su estructura de enlaces se ajusta al RBM.

Sin embargo, existen también algunos trabajos en los que las bandas Si-N y Si-O *stretching* están claramente diferenciadas^{13,14} o, al menos, para determinadas composiciones se aprecian dos picos dentro de la banda de absorción.¹⁵ Este comportamiento, al contrario que el anterior, sí corresponde a oxinitruro formado por dos fases (óxido y nitruro).

Es fundamental establecer si el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ depositado en este trabajo es un material homogéneo, sin separación de fases o si, por el contrario, existe separación de fases, o en qué condiciones se obtiene un caso o el otro.

En las figuras 4.1a, 4.1b, 4.1c y 4.1d se muestra el espectro de absorción en el rango comprendido entre 400 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} , donde aparecen los picos Si-O y Si-N *stretching*, para las series R0.88a, R1.6a, R5.0a y Q0.8a, respectivamente.

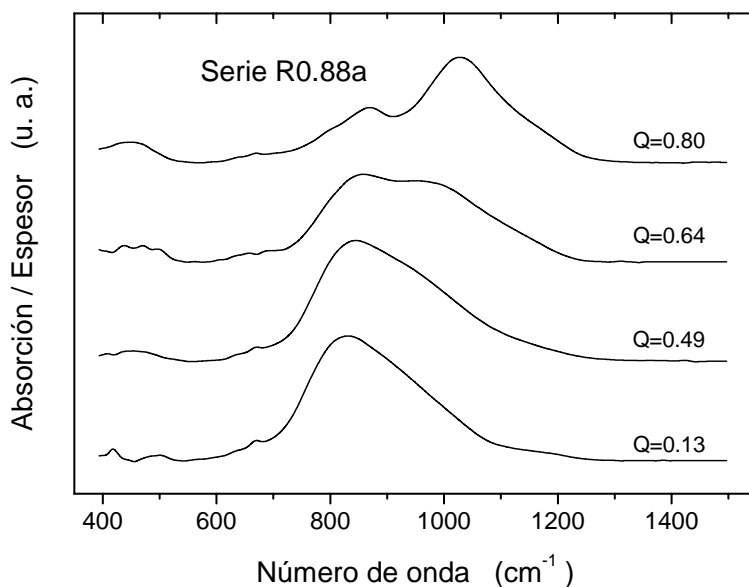


Figura 4.1a. Espectros de absorción de la serie R0.88a para distintos valores de $Q = \phi(\text{O}_2)/\phi(\text{SiH}_4)$.

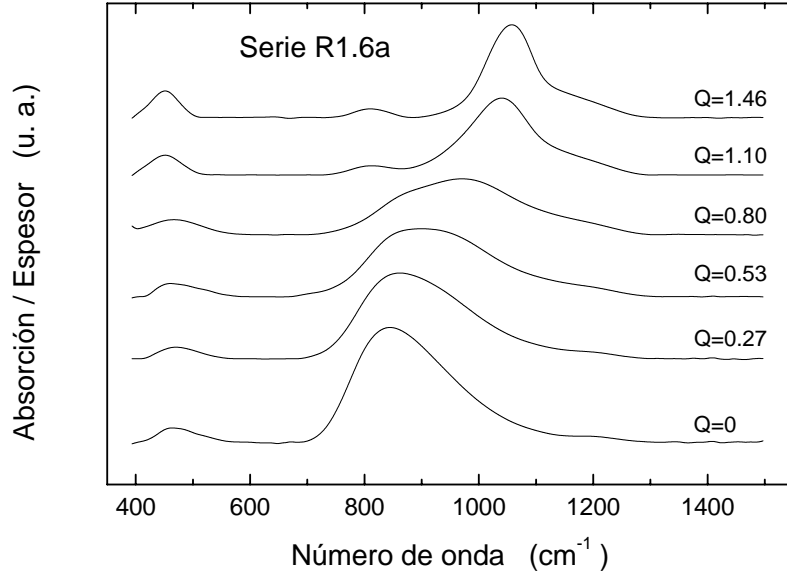


Figura 4.1b. Espectros de absorción de la serie R1.6a para distintos valores de $Q = \phi(\text{O}_2)/\phi(\text{SiH}_4)$.

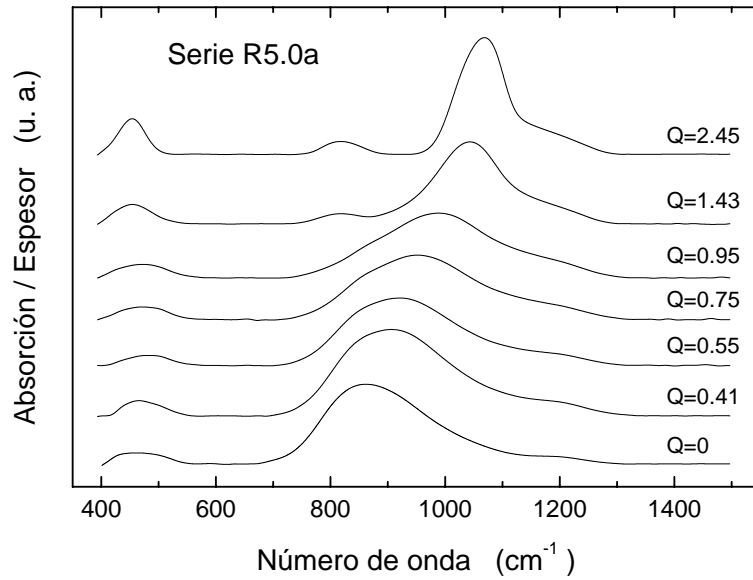


Figura 4.1c. Espectros de absorción de la serie R5.0a para distintos valores de $Q = \phi(\text{O}_2)/\phi(\text{SiH}_4)$.

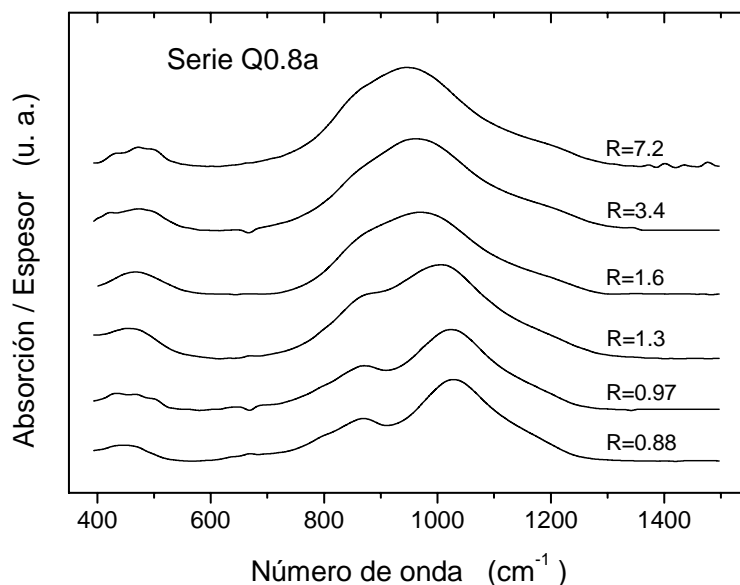


Figura 4.1d. Espectros de absorción de la serie Q0.8a para distintos valores de $R = [\phi(\text{O}_2) + \phi(\text{N}_2)] / \phi(\text{SiH}_4)$.

En el caso de la serie R0.88a (figura 4.1a), para valores bajos de Q , se obtiene un único pico de absorción situado en $830 - 840 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a la vibración Si-N *stretching*. En estas muestras el contenido de O es bajo y el material obtenido es prácticamente nitruro de silicio. A medida que Q aumenta, la incorporación de O al material empieza a ser apreciable. La vibración Si-N *stretching* se sigue observando, aunque se desplaza ligeramente a mayores números de onda ($\nu_{\text{SiN}} = 870 \text{ cm}^{-1}$ para $Q = 0.8$). Este aumento de la frecuencia de oscilación puede deberse a la incorporación de O o a una disminución del contenido de Si. (Recordemos que al aumentar el parámetro Q , al ser el O_2 más reactivo que el N_2 , la incorporación de Si, para un mismo valor de R , es menor). Además aparece un segundo pico, correspondiente a la vibración Si-O *stretching*, que en el caso de la muestra depositada con $Q = 0.8$ se distingue claramente de la absorción Si-N *stretching*. La posición de este segundo pico ($\nu_{\text{SiO}} = 1030 \text{ cm}^{-1}$ para $Q = 0.8$) es inferior al valor típico del SiO_2 ($\nu_{\text{SiO}} \approx 1070\text{-}1080 \text{ cm}^{-1}$). Este desplazamiento es característico de óxidos ricos en Si.¹⁶ En el capítulo anterior vimos que el parámetro R determina la

incorporación de Si al material, siendo mayor el contenido de Si cuanto menor es R . Para $R = 0.88$ la incorporación de Si es significativa, lo cual podría explicar el valor observado para la oscilación Si-O *stretching*. También existe la posibilidad de que la banda Si-O se vea afectada por la presencia de N, lo cual también contribuiría a un desplazamiento a menores frecuencias.

A partir de los resultados de la figura 4.1a se concluye que para las muestras depositadas con $R = 0.88$ existe separación de fases en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. No obstante, teniendo en cuenta los desplazamientos de los picos Si-N y Si-O *stretching* con respecto a los valores típicos para nitruro y óxido, se sugiere la posibilidad de que también haya presente en el material una cierta cantidad de tetraedros mixtos, del tipo $\text{SiN}_j\text{O}_{4-j}$, tomando j valores distintos de 0 ó 4.

El comportamiento de las series R1.6a y R5.0a (figuras 4.1b y 4.1c) es totalmente distinto. En este caso, para todos los valores de Q , se observa un único pico cuya posición se desplaza desde el valor del nitruro ($\nu_{\text{SiON}} \approx 840 - 860 \text{ cm}^{-1}$) hasta el del óxido ($\nu_{\text{SiON}} \approx 1070 - 1080 \text{ cm}^{-1}$). En el caso de muestras de composición cercana al óxido también se observan las vibraciones Si-O *bending* y *rocking*. Como ya hemos explicado, este comportamiento corresponde a $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ homogéneo, sin separación de fases, formado por tetraedros del tipo $\text{SiN}_j\text{O}_{4-j}$, de acuerdo con el modelo de enlace aleatorio (RBM).

En la figura 4.1d se observa cómo para un valor fijo de Q , a medida que R aumenta, el material depositado pasa de presentar una clara separación de fases ($R = 0.88$ y $R = 0.97$) a constituir un material homogéneo con una única fase ($R \geq 1.6$). Para $R = 1.3$ se observa un comportamiento intermedio, distinguiéndose dos picos, en principio Si-N *stretching* y Si-O *stretching*, aunque claramente desplazados con respecto a las posiciones correspondientes a nitruro y óxido.

De acuerdo con estos resultados, concluimos que para valores bajos de R se obtiene separación de fases y para valores de R por encima de 1.6 se obtiene $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ homogéneo. Además, la transición entre un comportamiento y otro en función de R se produce de forma gradual, como muestra la figura 4.1d, presentando las muestras depositadas con valores medios de R propiedades de absorción intermedias entre las correspondientes al material con separación de fases y al material homogéneo.

Es difícil establecer las causas de estos resultados. La posibilidad más inmediata es

relacionar la separación de dos fases con el contenido de Si del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Como vimos en el capítulo anterior, las muestras depositadas con valores bajos de R , es decir, las muestras en las que se observa separación de fases, presentan una elevada concentración de enlaces Si-H, debido a un exceso de Si con respecto a la relación estequiométrica. Esta conclusión es perfectamente compatible con los resultados de Cros *et al.*¹³ que también observan separación de fases en muestras de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ ricas en Si. En cuanto a los trabajos en los que se observa una única fase, las muestras del grupo de Lucovsky^{2,4,6} presentan una concentración de enlaces N-H apreciable, pero no se observan enlaces Si-H, por lo que se puede concluir que, en todo caso, serían ricas en N. Lo mismo ocurre en las muestras del grupo de Hasegawa⁵ y en las de Zhang *et al.*,³ en las que también se aprecian enlaces O-H. Las muestras de Denisse *et al.*¹ sí presentan concentraciones apreciables de enlaces Si-H, pero la concentración de enlaces N-H es superior, excepto para muestra de composición muy cercana al nitruro.

En definitiva, de acuerdo con los resultados de la literatura y los observados en esta tesis, parece que la separación de fases en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ está relacionada con un exceso de Si en el material. No obstante, esta conclusión no es en absoluto definitiva y tampoco parece haber una explicación clara que relacione el exceso de Si con la separación de fases.

Anchura de la banda Si-O/Si-N *stretching*

Además de la posición y la posible separación en dos picos de la banda Si-O/Si-N *stretching*, otro parámetro característico es la anchura a mitad de altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*). En general este parámetro ofrece información sobre el orden estructural del material, aumentando su magnitud cuanto mayor es el desorden, al existir una mayor variedad de entornos químicos (ya sea por presencia de especies diferentes o por diferencias en los ángulos y longitudes de los enlaces) que contribuyen a un determinado pico de absorción.

En las figuras 4.2a y 4.2b se muestra la anchura del pico Si-O/Si-N *stretching* en función de su posición y del parámetro de composición α para aquellas series en las que no se observa separación de fases.

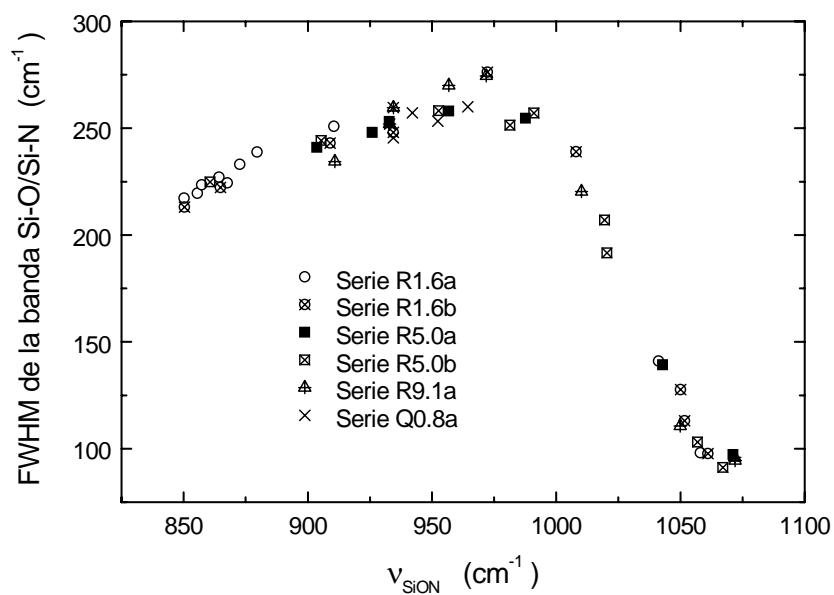


Figura 4.2a. Anchura de la banda Si-O/Si-N *stretching* en función de su posición.

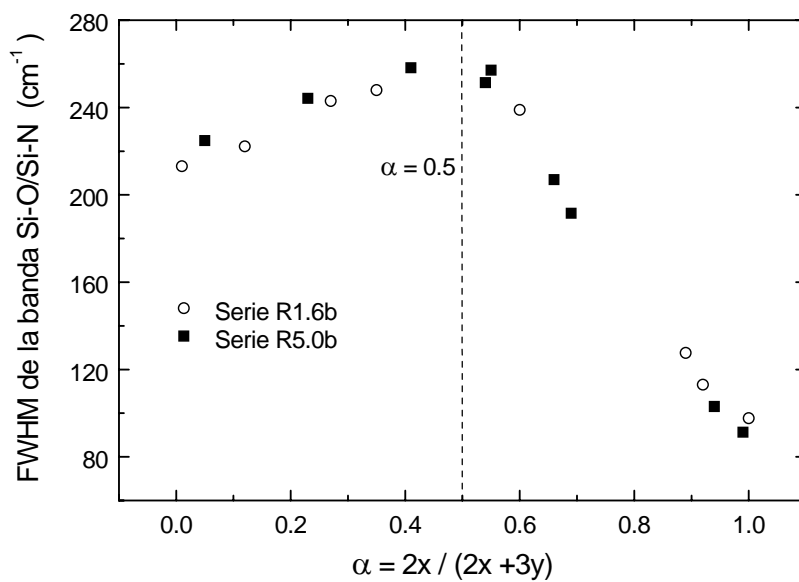


Figura 4.2b. Anchura de la banda Si-O/Si-N *stretching* en función del parámetro de composición α .

Se observa que a medida que la composición se aleja de la del nitruro, aumentando el contenido de O, la anchura de la banda aumenta hasta alcanzar un valor máximo para composiciones intermedias ($\nu_{\text{SiON}} \approx 970 \text{ cm}^{-1}$; $\alpha \approx 0.4 - 0.6$). Para mayores contenidos de O, al acercarse la composición a la del óxido, la anchura de la banda Si-O/Si-N *stretching* disminuye. Esta misma tendencia ha sido referida por los grupos de Lucovsky² y de Hasegawa.⁵

El comportamiento observado de la anchura de la banda Si-O/Si-N *stretching* es perfectamente consistente con el modelo de enlace aleatorio. De acuerdo con este modelo, la probabilidad P_j o concentración relativa de cada tetraedro $\text{SiN}_j\text{O}_{4-j}$ viene dada por:⁹

$$P_j = \binom{4}{j} (1-\alpha)^j \alpha^{4-j} \quad [4.1]$$

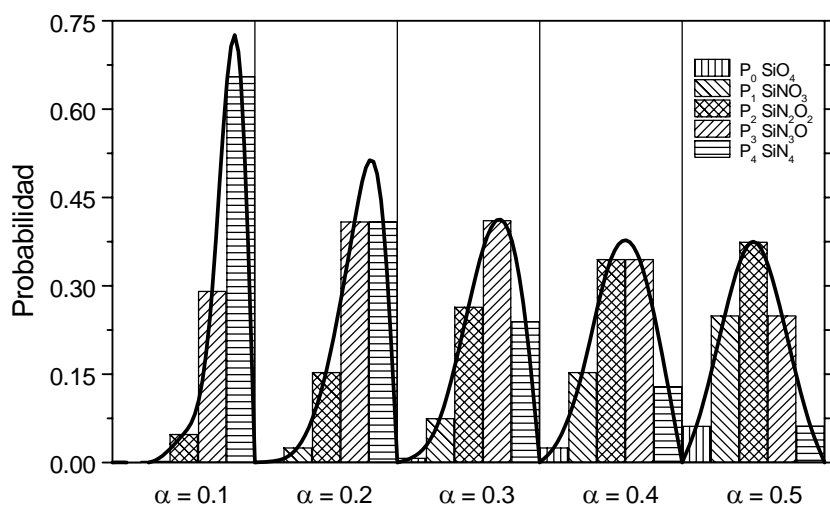


Figura 4.3. Probabilidad de los distintos tetraedros $\text{SiN}_j\text{O}_{4-j}$ para distintos valores del parámetro α . Las líneas representan de forma orientativa la dispersión de posibles entornos químicos.

Teniendo en cuenta que la anchura de la banda está relacionada con la dispersión de entornos químicos, la anchura debería alcanzar su valor máximo cuando esta dispersión es mayor. La ecuación 4.1 predice la máxima dispersión de entornos (en este caso la máxima dispersión de tetraedros del tipo $\text{SiN}_j\text{O}_{4-j}$) justamente para los valores de α en torno a $\alpha = 0.5$, donde se observa el máximo de la anchura. En la figura 4.3 se representan las probabilidades de los distintos tetraedros para distintos valores de α entre 0 y 0.5. (Para valores de α por encima de 0.5 la distribución de tetraedros es equivalente a la obtenida para el valor $1 - \alpha$, cambiando P_0 por P_4 y P_1 por P_3). Esta figura es solo orientativa, pero clarifica cómo los valores de composición intermedia $\alpha = 0.4 - 0.6$ corresponden a la máxima dispersión de tetraedros y por tanto al máximo desorden estructural.

Área de la banda Si-O/Si-N *stretching*

En la figura 4.4 se representa el área normalizada (área dividida por el espesor de la muestra) de la banda de absorción Si-O/Si-N *stretching* en función del parámetro de composición α . En esta figura se han utilizado los valores corregidos de α , teniendo en cuenta el efecto del contenido de H: parámetro α' para la serie R5.0b (ecuación 3.14) y parámetro α'' para la serie R1.6b (ecuación 3.17).

Para cada una de las dos series se observa una dependencia aproximadamente lineal del área normalizada frente a la composición. No obstante, existe una diferencia apreciable entre los valores del área de cada serie para composiciones equivalentes.

Este resultado puede inducir a pensar que el área de la banda corresponde a la superposición de las señales de las concentraciones de enlaces Si-O y Si-N:

$$A_{\text{SiON}} = k_{\text{SiN}}[\text{Si} - \text{N}] + k_{\text{SiO}}[\text{Si} - \text{O}] \quad [4.2a]$$

Si despreciamos las desviaciones con respecto a la estequiometría debidas a la presencia de H y enlaces Si-Si y teniendo en cuenta la definición de α (ecuación 3.5):

$$\frac{A_{\text{SiON}}}{[\text{Si} - \text{N}] + [\text{Si} - \text{O}]} = \frac{A_{\text{SiON}}}{4[\text{Si}]} = k_{\text{SiN}}(1 - \alpha) + k_{\text{SiO}}\alpha \quad [4.2b]$$

Es decir, un modelo de superposición predice una dependencia lineal del cociente del área normalizada y la concentración de Si con el parámetro α . Esta representación se muestra en la figura 4.5.

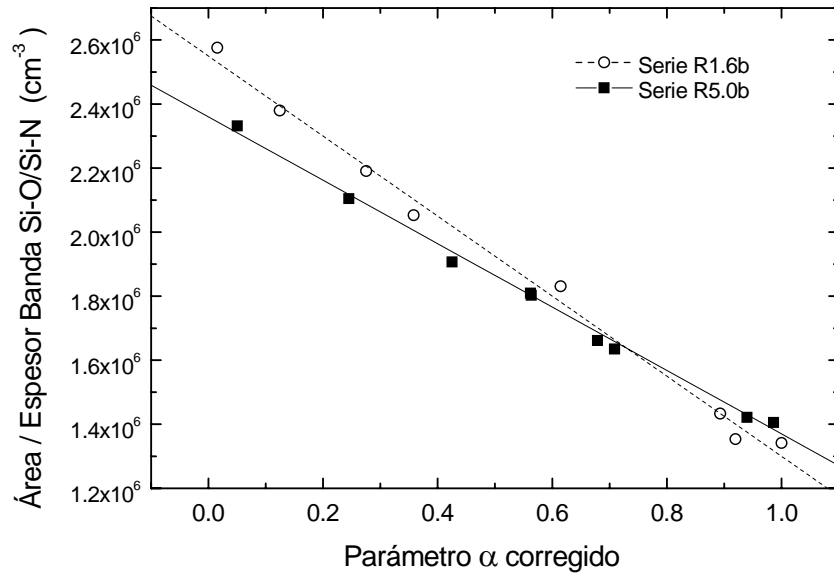


Figura 4.4. Área normalizada de la banda Si-O/Si-N *stretching* (Área / Espesor) en función del parámetro de composición α y ajuste lineal de los datos.

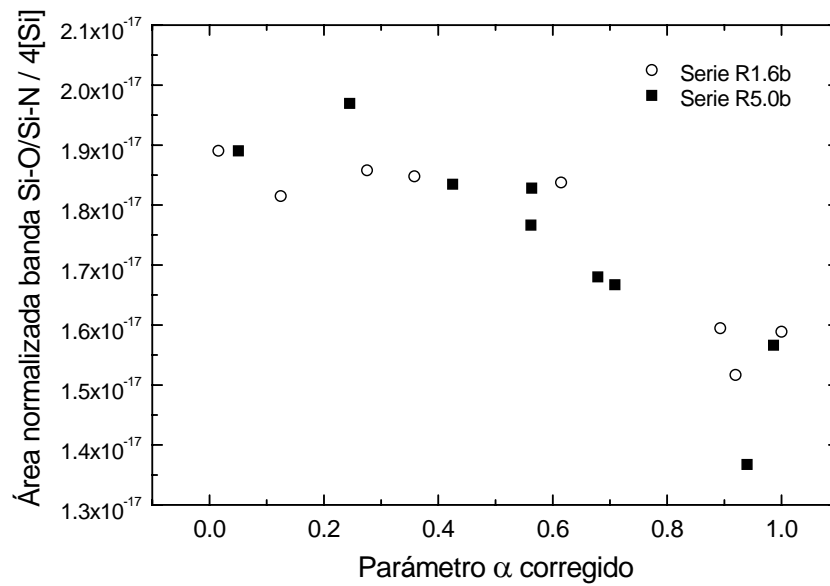


Figura 4.5. Área normalizada de la banda Si-O/Si-N *stretching* dividida entre la concentración de Si en función del parámetro de composición α . (Ecuación 4.2b).

Aunque se sigue observando una tendencia decreciente, igual que en la figura 4.4, no queda claro que exista una relación lineal, como predice el modelo.

Hemos discutido anteriormente que la estructura de enlaces del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ para las series con $R \geq 1.6$ corresponde al modelo de enlace aleatorio. De acuerdo con este modelo, la función dieléctrica, cuya parte imaginaria determina el coeficiente de absorción, se obtiene combinando las funciones dieléctricas de cada tetraedro $\text{SiN}_j\text{O}_{4-j}$ mediante la teoría del medio efectivo. Esta combinación no predice en principio una relación lineal del tipo supuesto en la ecuación 4.2.

La tendencia observada en la figura 4.4 puede ser más bien una consecuencia de que las propiedades de absorción de los distintos tetraedros son similares y que la transición entre nitruro y óxido se produce de forma progresiva.

Además, aunque desde luego el área de la banda Si-O/Si-N *stretching* está relacionada con las concentraciones de enlaces Si-O y Si-N, también pueden influir otros factores como el desorden estructural, incluso sin modificar la composición, que afecta a la anchura.

En definitiva, aunque los resultados de la figura 4.4 son llamativos, no puede concluirse una relación directa entre el área de la banda Si-O/Si-N *stretching* y la composición. Sí queda claro, no obstante, que a medida que la composición se aproxima al óxido, el área de la banda tiende a disminuir, probablemente como consecuencia de la menor anchura del pico de la función dieléctrica asociada a tetraedros del tipo SiO_4 frente a tetraedros SiN_4 .⁹

Influencia del espesor en la banda Si-O/Si-N *stretching*

En la figura 4.6 se muestran la posición y la anchura de la banda Si-O/Si-N *stretching* en función del espesor para la muestra R1.6Q0.53. Se observa un claro aumento de ambos parámetros a medida que el espesor aumenta. Esta tendencia es general para todas las muestras analizadas.

Este fenómeno ha sido estudiado con detalle y se atribuye a la existencia de un patrón de interferencia debido a las múltiples reflexiones que se originan en cualquier sistema multicapa, como es el caso de la estructura $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z/\text{Si}$.¹⁷ Debido a estas interferencias, la línea base de los espectros es de tipo sinusoidal, con un periodo que depende del espesor de la película y, en general, influirá en la forma, anchura y posición de

las bandas de absorción. El aumento de la frecuencia y la anchura observado en la figura 4.6 es el mismo efecto descrito por Moreno *et al.*¹⁷ Existen métodos para simular y corregir el efecto de la línea base, aunque no son totalmente exactos.¹⁸

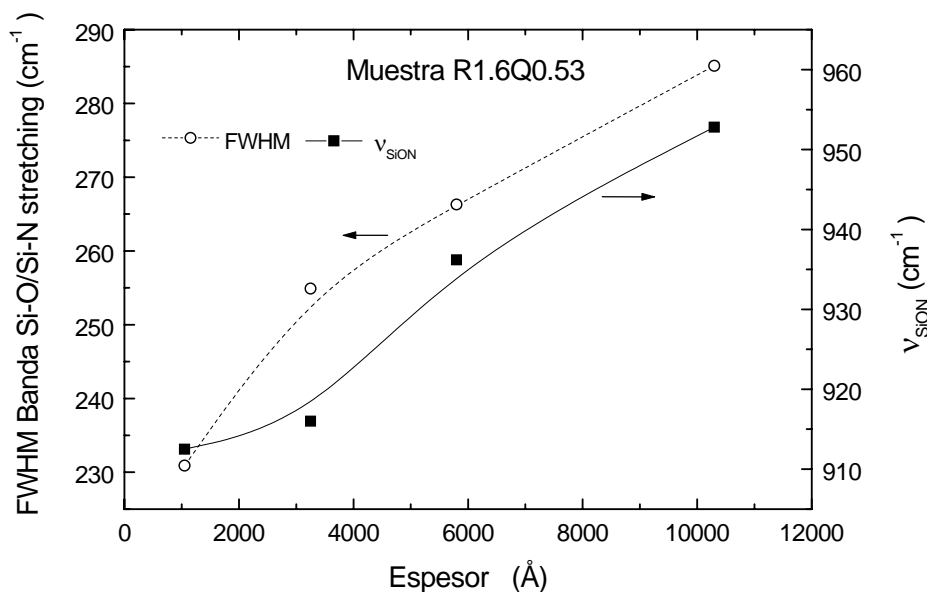


Figura 4.6. Anchura y posición de la banda de absorción Si-O/Si-N *stretching* en función del espesor de la película.

También es posible que al aumentar el espesor de la película depositada se produzcan modificaciones en el orden estructural y en la tensión mecánica, que podrían influir en la posición y anchura de las bandas de absorción.

En este trabajo, siempre que se comparan resultados relativos a las medidas FTIR, se han utilizado películas con espesores similares (en torno a 3000 Å). La corrección de la línea base se realiza de forma independiente para cada pico, tomando puntos de referencia en los bordes del pico y manteniendo el mismo criterio en todas las muestras analizadas. De este modo la influencia del espesor en los resultados es mínima y las variaciones y tendencias observadas en los espectros corresponden a diferencias reales de las propiedades de las películas.

4.2.2. B BANDAS Si-H Y N-H *STRETCHING*

En el capítulo anterior utilizamos el área de las bandas Si-H y N-H *stretching* para estimar el contenido de H en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Además, igual que en el caso de la banda Si-O/Si-N *stretching*, su forma y posición están relacionadas con la estructura de enlaces del material. En el caso de la banda Si-H, su posición depende de los primeros vecinos enlazados al Si, mientras que en el caso de la banda N-H, su posición se ve influida por los segundos vecinos del átomo de N; es decir, por los átomos enlazados a los átomos de Si unidos al átomo de N que forma parte del enlace N-H.^{1,13,19,20}

El comportamiento de las bandas Si-H y N-H es consistente con los resultados observados para la banda Si-O/Si-N. En aquellas muestras en las que se observa separación de fases (separación de las bandas Si-N y Si-O *stretching*) también se distinguen distintos picos en la banda Si-H *stretching*. (Al ser estas muestras ricas en Si, la banda N-H es muy débil y no se distingue su estructura fina). En la figura 4.7 se representan los espectros de absorción de algunas muestras representativas depositadas con $R < 1.6$, en el rango correspondiente a la banda Si-H *stretching*.

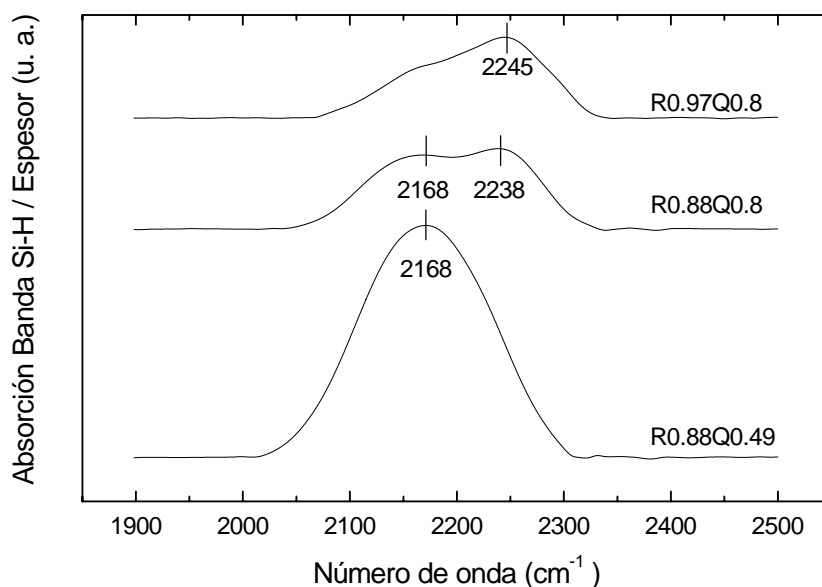


Figura 4.7. Absorción normalizada de la banda Si-H *stretching* para muestras con $R < 1.6$.

En aquellas muestras con contenidos de O muy bajos (muestra R0.88Q0.49) se aprecia un único pico situado en torno a 2168 cm^{-1} . Este valor es intermedio entre los números de onda asociados a las configuraciones $\text{N}_3\text{-Si-H}$ ($\nu = 2200\text{ cm}^{-1}$) y $\text{N}_2\text{Si-Si-H}$ ($\nu = 2140\text{ cm}^{-1}$). Este resultado apoya nuestras conclusiones anteriores de que las muestras depositadas con $R = 0.88$ y valores bajos de Q son ricas en Si y de composición muy cercana al nitruro de silicio.

Al aumentar el contenido de O, pero manteniendo valores bajos de R (muestras R0.88Q0.8 y R0.97Q0.8), se distinguen dos picos en la banda Si-H *stretching*, de forma análoga a como ocurría en el caso de la banda Si-O/Si-N *stretching* (figura 4.1d). El pico de menor frecuencia se mantiene en la posición característica del nitruro rico en silicio, y el segundo pico aparece en la frecuencia característica de la configuración $\text{O}_3\text{-Si-H}$ ($\nu = 2240\text{ cm}^{-1} - 2245\text{ cm}^{-1}$).^{13,19} Este comportamiento de la banda Si-H es consistente con la conclusión de que en estas muestras existe separación de fases.

En el caso de las muestras depositadas con $R \geq 1.6$, tanto la banda Si-H como la banda N-H muestran un único pico, cuya frecuencia aumenta al cambiar la composición desde nitruro hasta óxido. Este comportamiento se muestra en las figuras 4.8a y 4.8b.

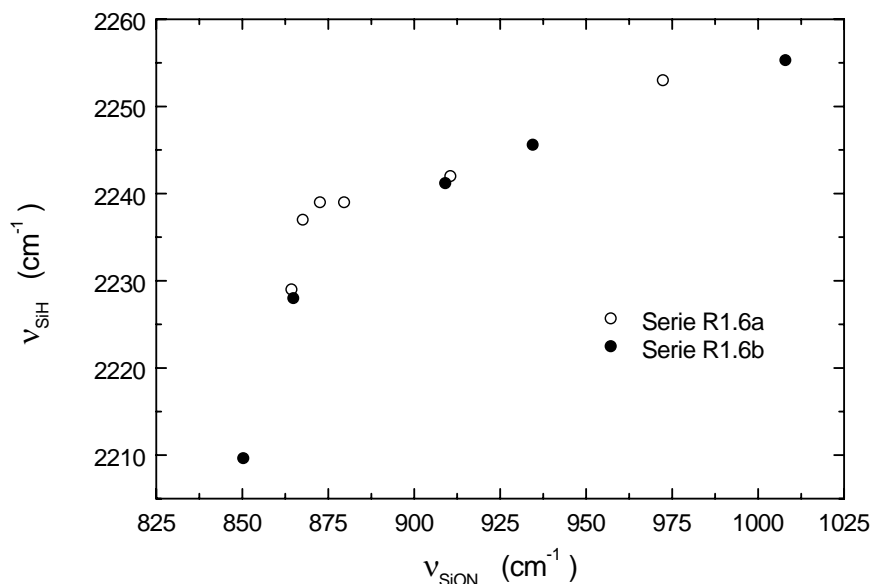


Figura 4.8a. Posición de la banda Si-H *stretching* (ν_{SiH}) en función de la posición de la banda Si-O/Si-N *stretching* (ν_{SiON}).

Este mismo desplazamiento de las bandas Si-H y N-H a mayores frecuencias al aumentar el contenido de O ha sido descrito por otros autores^{1,21,22} y se debe a la mayor electronegatividad del O frente al N. En el caso de la oscilación Si-H, al sustituir los enlaces vecinos Si-N por enlaces Si-O, la distribución electrónica en torno al Si se modifica, reduciéndose la distancia del enlace Si-H y aumentando su frecuencia de oscilación.¹⁹ En el caso de los enlaces N-H el mecanismo es parecido, pero involucra a los segundos vecinos enlazados a los átomos de Si unidos al N. La distribución electrónica en torno al N en las configuraciones $\text{O}_3\text{Si-N-H}$ y $\text{N}_3\text{Si-N-H}$ (y en general cualquier configuración del tipo $\text{O}_i\text{N}_{3-i}\text{-N-H}$) es diferente, de modo que cuanto mayor sea el número de átomos de O (mayor electronegatividad) ligados a los átomos de Si, menor es la distancia del enlace N-H y mayor su frecuencia de oscilación. El rango de variación de la posición del pico N-H *stretching* desde aproximadamente 3335 cm^{-1} hasta casi 4000 cm^{-1} (figura 4.8a) está en muy buen acuerdo con las frecuencias propuestas por Claassen *et al.*²² para las configuraciones $\text{O}_i\text{N}_{3-i}\text{-N-H}$ ($\nu_{\text{NH}} = 3330$ para $i = 0$ y $\nu_{\text{NH}} = 3400$ para $i = 3$), aunque no hemos distinguido picos separados para cada configuración como en el trabajo de Claassen.

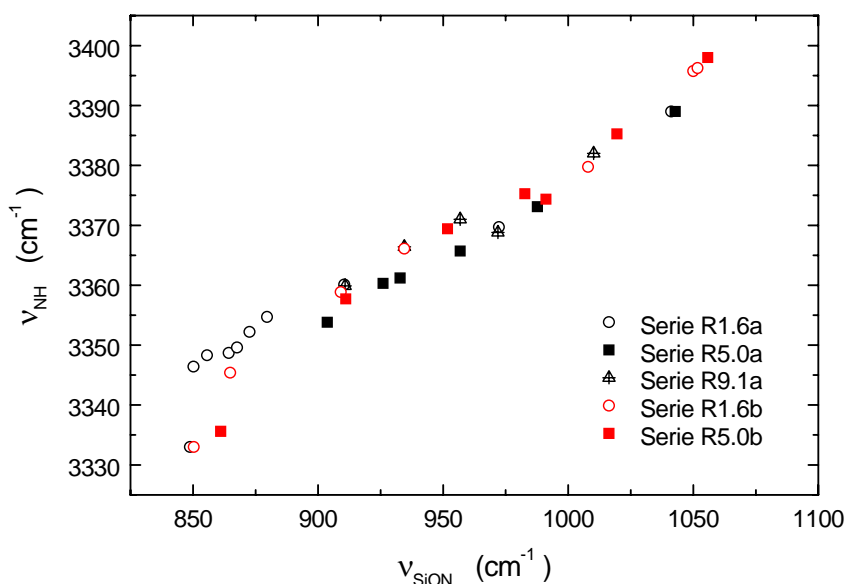


Figura 4.8b. Posición de la banda N-H *stretching* (ν_{NH}) en función de la posición de la banda Si-O/Si-N *stretching* (ν_{SiON}).

El comportamiento observado en las figuras 4.8a y 4.8b es característico de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ homogéneo, sin separación de fases, en buen acuerdo con los resultados de la banda Si-O/Si-N *stretching*.

4.2.3. I INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE DEPÓSITO EN LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES

En el capítulo anterior estudiamos la influencia de la temperatura de depósito en la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ y encontramos que el aumento de la temperatura de depósito resulta en una disminución de la concentración de enlaces N-H.

En las figuras 4.9a y 4.9b se muestra la anchura de la banda Si-O/Si-N *stretching* en función de la temperatura de depósito para distintas muestras.

En aquellas muestras en las que la disminución de enlaces N-H es significativa, también se observa una disminución de la anchura de la banda al aumentar la temperatura de depósito (figura 4.9a). Sin embargo, en las muestras con contenidos de H por debajo del límite de detección, aunque parece haber también una cierta tendencia de la anchura a disminuir, es menos significativa que en el caso anterior (figura 4.9b).

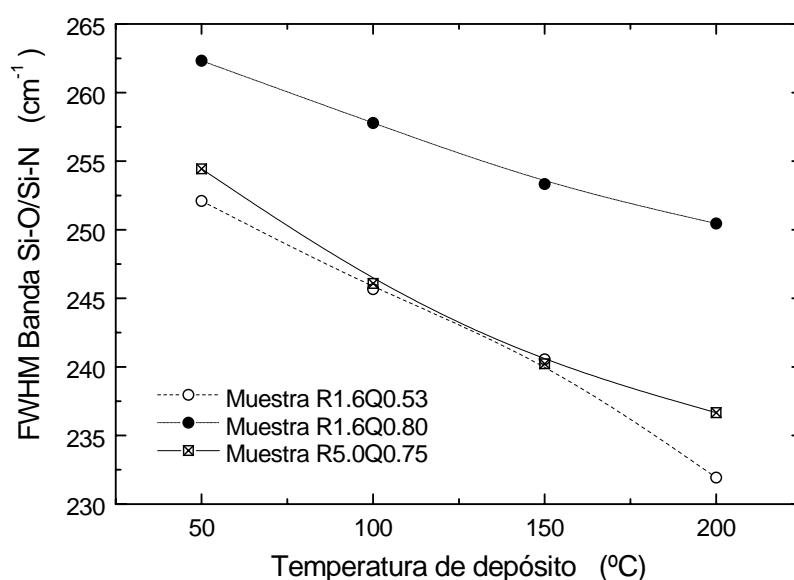


Figura 4.9a. Anchura de la banda Si-O/Si-N *stretching* en función de la temperatura de depósito.

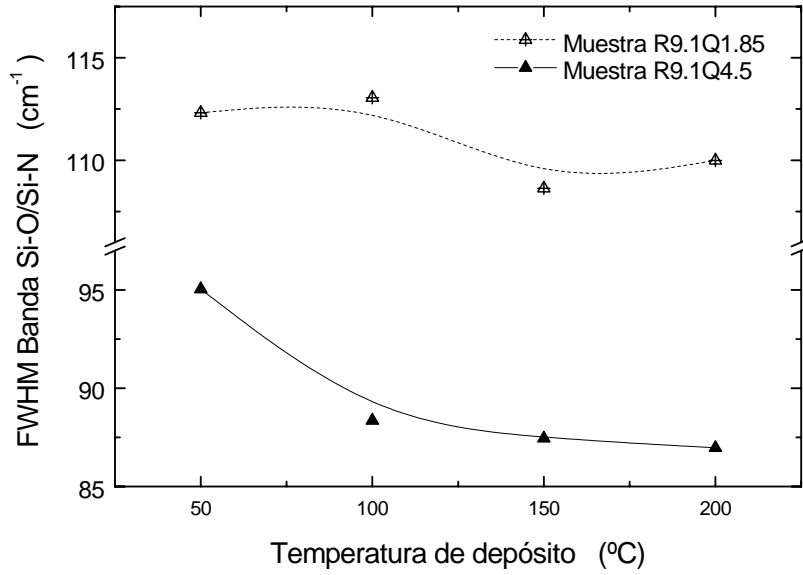


Figura 4.9b. Anchura de la banda Si-O/Si-N *stretching* en función de la temperatura de depósito.

La disminución de la anchura de la banda Si-O/Si-N se interpreta como una mejora del orden estructural del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Este resultado, junto a la disminución de la concentración de H, nos lleva a concluir que, en general, la calidad del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ obtenido mejora aumentando la temperatura de depósito.

Teniendo en cuenta esta conclusión, los depósitos destinados a la fabricación de estructuras MIS se han realizado a 200 °C.

4.2.4. E ESTRUCTURA FINA DE LA TRANSICIÓN Si LVV

En el capítulo segundo comentamos que la estructura fina de la transición de baja energía Si LVV es sensible al entorno químico del Si. Tanto en el óxido de silicio como en el nitrato de silicio, el espectro en forma derivada ($dN(E)/dE$, siendo $N(E)$ el número de electrones detectados a una determinada energía) de esta transición presenta un mínimo principal y varios mínimos secundarios de menor energía. En el caso del SiO_2 el mínimo principal se sitúa en torno a 76 eV y los secundarios en 66 eV, 61 eV, 48 eV y 37 eV. En el

nitruro el mínimo principal se detecta en 83 eV y los secundarios en 71 eV, 62 eV, 54 eV y 41 eV.²³

En la figura 4.10 se muestra el espectro de la transición Si LVV para algunas muestras representativas (composición cercana a nitruro, óxido e intermedia).

El pico que se observa en torno a 89 eV está asociado al daño que sufren las muestras como consecuencia del bombardeo del haz de electrones.²⁴ Este pico dificulta el análisis del mínimo principal, pero sí se aprecia una tendencia a disminuir progresivamente a medida que la composición se aproxima al óxido. Este resultado es el esperable para $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ homogéneo, sin separación de fases.

Esta tendencia se aprecia con mayor claridad en el primer mínimo secundario, que se desplaza desde 70 eV para la muestra de composición más cercana al nitruro hasta 66 eV para el óxido, situándose en 68 eV para la muestra de composición intermedia.

Este comportamiento de la transición Si LVV, con características intermedias entre las del óxido y el nitruro para las muestras de composición intermedia, refuerza las conclusiones de que el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ obtenido para $R \geq 1.6$ no presenta separación de fases.

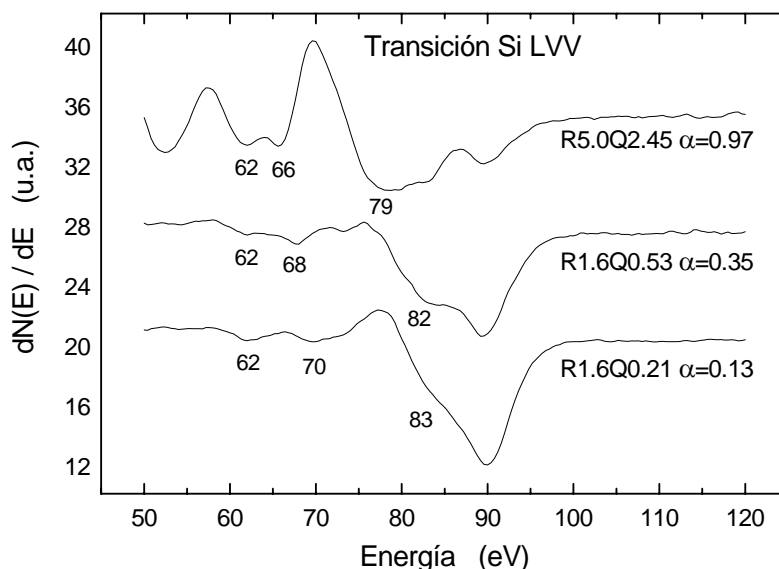


Figura 4.10. Espectro derivativo de la transición Si LVV.

4.3. ÍNDICE DE REFRACCIÓN Y DENSIDAD

Como ya comentamos en el capítulo primero, la posibilidad de controlar el valor del índice de refracción del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ entre los valores característicos del nitruro de silicio ($n = 2.05$)²⁵ y del óxido ($n = 1.46$)²⁵ en función de la composición, resulta de gran interés para aplicaciones ópticas en las que se requieren capas de índice de refracción gradual. En este apartado estudiaremos el control del índice de refracción en función de la composición. Al estar la densidad del material relacionada con el índice de refracción,²⁶ también se estudia la densidad de las muestras depositadas y cómo se ve afectada por la presencia de H.

4.3.1. ÍNDICE DE REFRACCIÓN

En la figura 4.11 se representa el índice de refracción (parte real), medido por elipsometría a la longitud de onda del láser de He-Ne ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$), en función de la composición para distintas muestras.

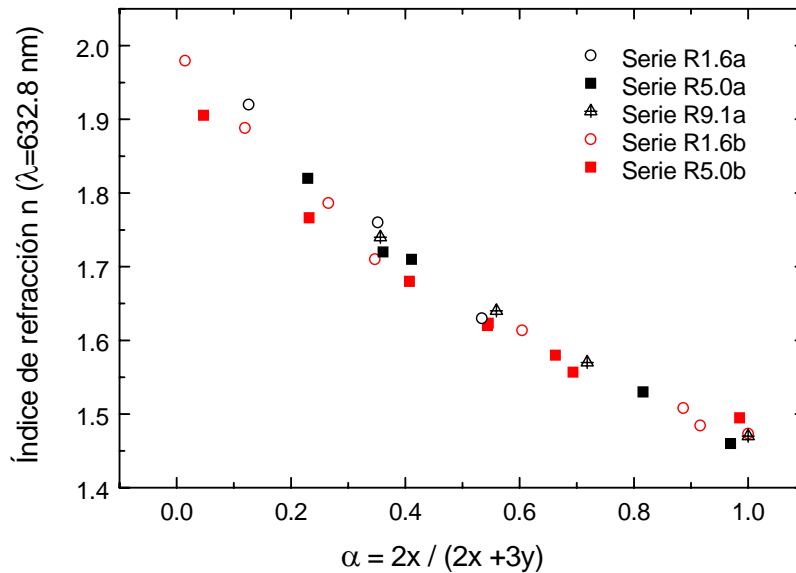


Figura 4.11. Parte real del índice de refracción ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) en función de la composición.

Se observa que se barre todo el rango de valores de índice de refracción entre nitruro y óxido, desde 1.98 hasta 1.46. Además, en general, para un determinado valor del parámetro α , el acuerdo entre las distintas series es bueno. Se observa, no obstante, una ligera tendencia a que las series depositadas con valores menores de R presenten índices de refracción mayores para composiciones cercanas al nitruro. Debe tenerse en cuenta que, aunque el parámetro de composición α determina la fracción de óxido, otros factores como la riqueza en Si, el contenido de H o la densidad también influyen.

Resulta interesante comparar los resultados obtenidos en este trabajo con resultados de otros autores para muestras depositadas con otras técnicas de plasma. Esta comparación se muestra en la figura 4.12. La tabla IV.1 resume las condiciones de depósito utilizadas por cada autor y algunas características relevantes desde el punto de vista del contenido de H. También se incluyen los datos correspondientes a las series R1.6b y R5.0b que se representan en la figura 4.12. La línea continua corresponde al índice de refracción del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ estequiométrico, tomando los valores 2.05 y 1.46 para nitruro y óxido respectivamente²⁵ y suponiendo una variación lineal con el parámetro α .

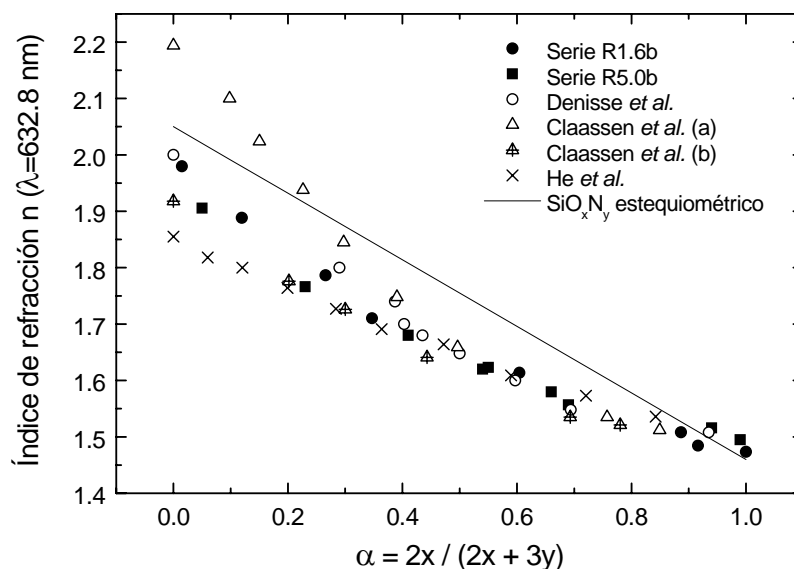


Figura 4.12. Comparación del índice de refracción entre las muestras de este trabajo, los resultados de otros autores y el valor teórico para muestras estequiométricas.

Para valores de α por encima de 0.4 – 0.5 el acuerdo entre todos los resultados es muy bueno. Sin embargo, para valores de α inferiores se observan diferencias significativas. Estas diferencias pueden explicarse teniendo en cuenta las desviaciones con respecto a la composición estequiométrica asociadas a la presencia de H y de enlaces Si-Si. (Obsérvese que, de acuerdo con los resultados relativos al contenido de H presentados en el capítulo anterior, las desviaciones con respecto a la composición estequiométrica son más significativas para composiciones cercanas al nitruro, precisamente donde se observan mayores dispersiones del índice de refracción).

A continuación se discute con detalle el efecto de la presencia de enlaces N-H, Si-H y Si-Si en la densidad y el índice de refracción.

Autor	Técnica	Gases precursores	Características
Serie R1.6b	ECR	$\text{SiH}_4 + \text{N}_2 + \text{O}_2$	Presencia de enlaces Si-H. Presencia de enlaces N-H. [N-H] > [Si-H].
Serie R5.0b	ECR	$\text{SiH}_4 + \text{N}_2 + \text{O}_2$	Presencia de enlaces N-H.
Denisse <i>et al.</i> ¹	PECVD	$\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O}$	Presencia de enlaces Si-H. Presencia de enlaces N-H. [N-H] > [Si-H] (excepto nitruro).
Claassen <i>et al.</i> (a) ²²	PECVD	$\text{SiH}_4 + \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$	Presencia de enlaces Si-H. Presencia de enlaces N-H. Ricas en Si.
Claassen <i>et al.</i> (b) ²²	PECVD	$\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$	Presencia de enlaces Si-H. Presencia de enlaces N-H.
He <i>et al.</i> ⁵	PECVD	$\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{O}_2$	Presencia de enlaces N-H.

Tabla IV.1. Condiciones de depósito y características de las muestras de distintos autores representadas en la figura 4.8a.

4.3.2. D ENSIDAD DEL $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$

En este apartado vamos a relacionar el contenido de H con la densidad del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ y discutiremos cómo el índice de refracción se ve afectado.

Enlaces N-H

Consideremos en primer lugar el caso de que solo existan enlaces N-H (serie R5.0b). En el capítulo anterior se encontró que la concentración de enlaces N-H es proporcional a la concentración de nitrógeno:

$$[\text{N} - \text{H}] = X_{\text{NH}}[\text{N}] \quad [4.3]$$

y se determinó el valor de la constante de proporcionalidad X_{NH} para la serie R5.0b:

$$X_{\text{NH}} = 0.21$$

En este capítulo vamos a establecer cómo la presencia de enlaces N-H modifica las concentraciones de Si, N y O (y por tanto la densidad) con respecto al caso de SiO_xN_y estequiométrico.

Puesto que el N solo se enlaza a Si y a H, los enlaces N-H necesariamente deben sustituir a enlaces Si-N en la red del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. En nuestro modelo, como primera aproximación, consideraremos que cada átomo de H que se incorpora en forma de enlace N-H sustituye a un átomo de Si, de modo que la concentración de Si disminuye con respecto a la estequiométrica. Desde un punto de vista del número de enlaces que proporciona cada átomo, en principio se necesitarían 4 átomos de H para sustituir un átomo de Si. Sin embargo, considerando el espacio que ocupa cada átomo, (radios atómicos del H y del Si 0.78 Å y 1.18 Å, respectivamente), la suposición realizada es razonable.

De acuerdo con nuestra hipótesis, la concentración de Si ($[Si]$) en una película de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ con enlaces N-H, con respecto a la concentración estequiométrica ($[Si]_0$) viene dada por:

$$[\text{Si}] = [\text{Si}]_0 - [\text{N} - \text{H}] = [\text{Si}]_0 - X_{\text{NH}}[\text{N}] \quad [4.4]$$

Por otra parte, al disminuir la concentración de Si, puesto que el N y el O se incorporan a la red mediante enlaces Si-N y Si-O, es de esperar una disminución de la concentración de estos dos elementos. El número de enlaces de Si que se pierden como consecuencia de la sustitución de Si por H será $4X_{\text{NH}}[\text{N}]$. Tanto para muestras

estequiométricas como para muestras con enlaces N-H, α representa la fracción de enlaces Si-O frente al total de enlaces Si-O más Si-N (ecuaciones 3.5 y 3.17). Por lo tanto, se pierden $4\alpha X_{\text{NH}}[N]$ enlaces Si-O y $4(1-\alpha)X_{\text{NH}}[N]$ enlaces Si-N. Además, se ganan $X_{\text{NH}}[N]$ enlaces N-H con respecto al material estequiométrico. Teniendo en cuenta los números de coordinación del O y el N, las concentraciones de estos elementos $[O]$ y $[N]$ en una muestra con enlaces N-H vendrán dadas, en función de las composiciones estequiométricas $[O]_0$ y $[N]_0$, por:

$$[O] = [O]_0 - \frac{4\alpha X_{\text{NH}}[N]}{2} \quad [4.5a]$$

$$[N] = [N]_0 - \frac{4(1-\alpha)X_{\text{NH}}[N]}{3} + \frac{X_{\text{NH}}[N]}{3} \quad [4.5b]$$

Alternativamente, haciendo uso de la expresión para el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ en función de α para el caso en que aparecen enlaces N-H (ecuación 3.13) podríamos escribir directamente:

$$[O] = 2\alpha[\text{Si}] \quad [4.6a]$$

$$[N] = \frac{4(1-\alpha)}{3 - X_{\text{NH}}}[\text{Si}] \quad [4.6b]$$

Puede comprobarse que el sistema formado por las ecuaciones 4.4, 4.5a y 4.5b es equivalente a las ecuaciones 4.4, 4.6a y 4.6b.

Utilizando cualquiera de los dos sistemas, podemos encontrar las concentraciones teóricas $[\text{Si}]$, $[O]$ y $[N]$ para muestras con enlaces N-H, para un determinado valor de α , si conocemos las concentraciones estequiométricas $[\text{Si}]_0$, $[O]_0$ y $[N]_0$ y el factor X_{NH} . Este último parámetro se determinó en el capítulo anterior. En cuanto a las concentraciones estequiométricas, para un determinado valor de α , podemos determinarlas a partir de la relación estequiométrica y la definición de α (ecuaciones 3.3e y 3.5). Para este cálculo tomamos que las densidades del nitrato y el óxido estequiométricos son 3.1 g/cm^3 y 2.2 g/cm^3 , respectivamente,²⁵ y suponemos que para composiciones intermedias la densidad varía linealmente con α .

En las figuras 4.13a, 4.13b y 4.13c se representan las concentraciones estequiométricas de Si, N y O, así como las concentraciones teóricas de acuerdo con el modelo explicado y los resultados experimentales de las series R5.0b y R1.6b. Puesto que

el modelo se ha desarrollado para muestras con enlaces N-H, pero sin enlaces Si-H o Si-Si, solo es válido para la serie R5.0b. La serie R1.6b se discutirá a continuación. Los datos experimentales se obtienen a partir de las medidas HI-ERDA y el espesor de las muestras determinado por elipsometría. Las concentraciones se representan en función del parámetro α corregido (ecuación 3.5 para muestras estequiométricas; ecuación 3.14 para la serie R5.0b, con enlaces N-H y ecuación 3.17 para la serie R1.6b, con enlaces N-H, Si-H y Si-Si).

En todos los casos se observa un perfecto acuerdo entre los resultados experimentales y el modelo propuesto. Por lo tanto, podemos concluir que la presencia de enlaces N-H en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ se produce a costa de la sustitución de átomos de Si por átomos de H con respecto al material estequiométrico. A su vez, la eliminación de átomos de Si supone una disminución de las concentraciones de átomos de O y N.

De este modo, la presencia de enlaces N-H tiene como resultado una disminución de la densidad del material.

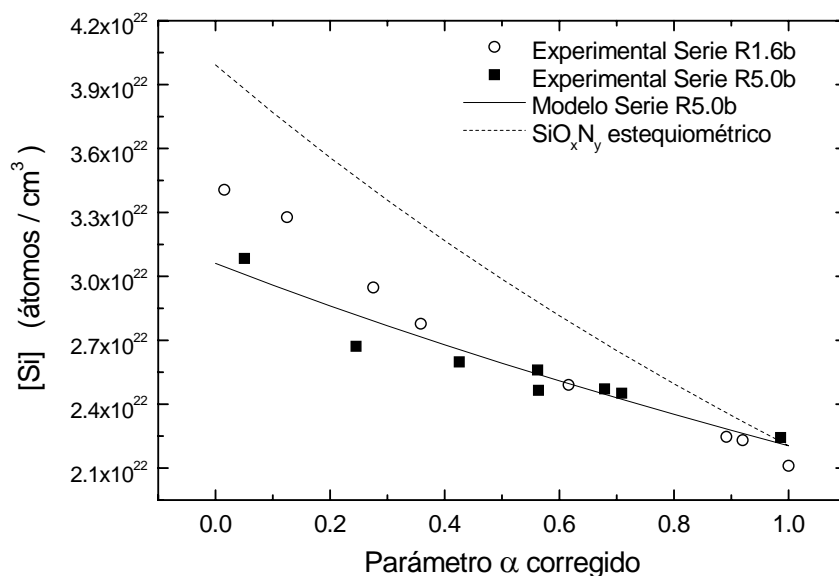


Figura 4.13a. Concentración absoluta de Si en función de la composición: resultados experimentales, modelo teórico y concentración estequiométrica.

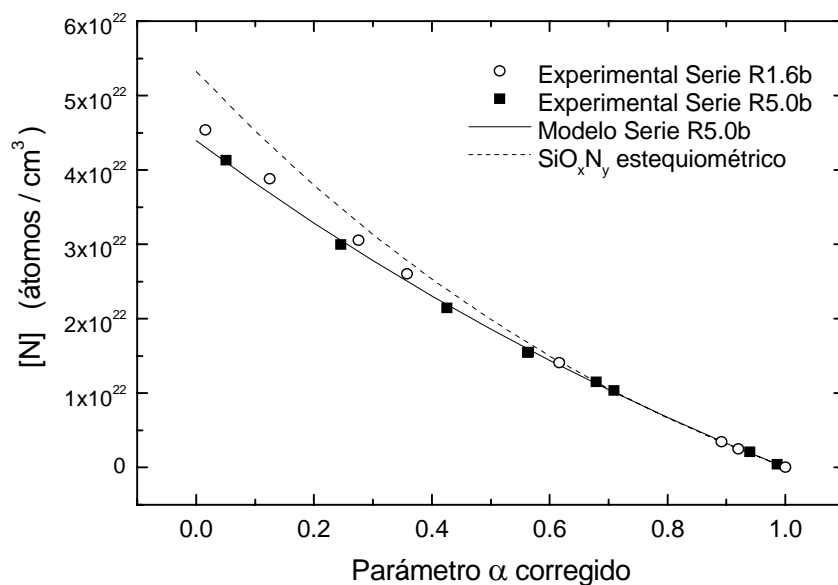


Figura 4.13b. Concentración absoluta de N en función de la composición: resultados experimentales, modelo teórico y concentración estequiométrica.

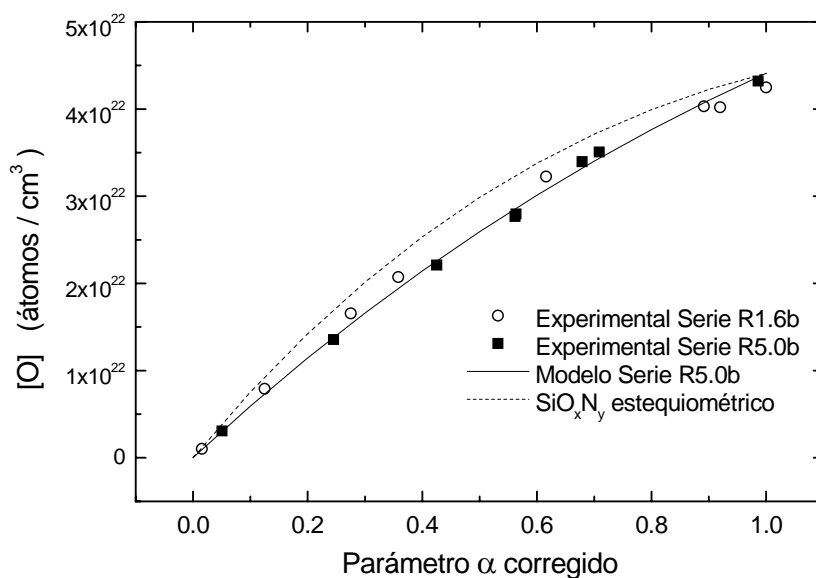


Figura 4.13c. Concentración absoluta de O en función de la composición: resultados experimentales, modelo teórico y concentración estequiométrica.

En la figura 4.14 se representa la densidad de nuestras muestras en función de la composición, así como la densidad para SiO_xN_y estequiométrico, suponiendo una dependencia lineal con α .

En la figura se observa una clara disminución de la densidad de la serie R5.0b con respecto a la densidad estequiométrica, pero para composiciones muy cercanas al óxido, la diferencia desaparece, como es de esperar ya que para esta composición la concentración de enlaces N-H, responsable de la desviación, es nula. (El comportamiento de la serie R1.6b se discute en el siguiente apartado).

En la literatura existen estudios basados en el modelo de enlace aleatorio y considerando unidades constitutivas tetraédricas sobre la influencia de la densidad en el índice de refracción, encontrándose que el índice de refracción disminuye al disminuir la densidad.²⁶ Así, la presencia de enlaces N-H resulta en una disminución del índice de refracción con respecto al valor estequiométrico, como se observa en la figura 4.12.

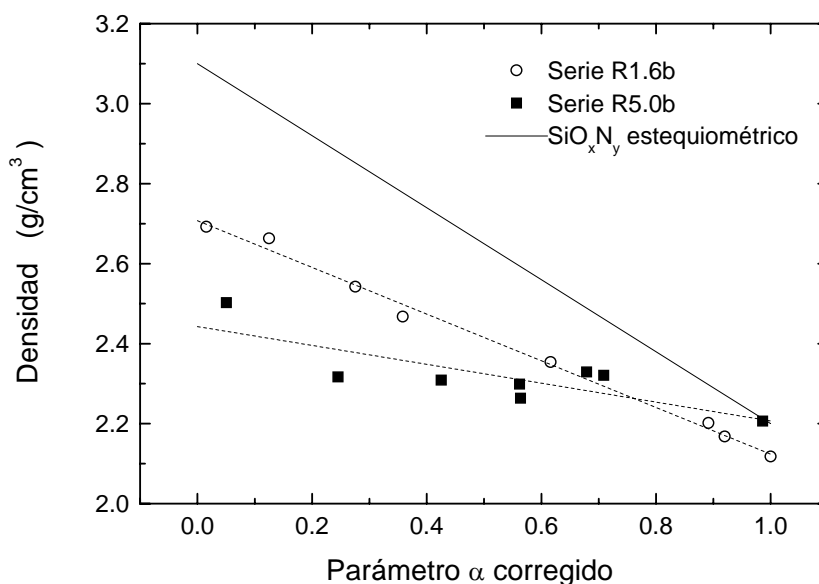


Figura 4.14. Densidad en función de la composición: resultados experimentales y valor teórico para muestras estequiométricas.

Por otro lado, hemos visto que la presencia de enlaces N-H se debe a la sustitución de átomos de Si por átomos de H más pequeños y que además disminuyen las concentraciones de O y N. Ambos mecanismos pueden dar lugar a la aparición de espacios vacíos en la red, que pueden estar relacionados con la presencia de H no ligado que se discutió en el capítulo anterior.

Enlaces Si-H y Si-Si

Es de esperar que la presencia de enlaces Si-H tenga un efecto similar al de los enlaces N-H, sustituyendo los enlaces Si-H a enlaces Si-N y Si-O (aunque esta segunda posibilidad, teniendo en cuenta el comportamiento del contenido de H, parece menos probable). Evidentemente, al sustituirse átomos de N u O por un átomo más ligero y con un número de coordinación menor, es de esperar también una disminución de la densidad. Sin embargo, la presencia de enlaces Si-H indica la presencia de un cierto exceso de Si (al menos a nivel local) y por lo tanto indica la posibilidad de que existan también enlaces Si-Si. El efecto de los enlaces Si-Si sería justamente el opuesto al de los enlaces Si-H; átomos de N u O se verían sustituidos por átomos más pesados y con un número de coordinación mayor (permitiendo por tanto la formación de más enlaces), con el consiguiente aumento de la densidad.

Dada la complejidad de una muestra en la que existan enlaces N-H, Si-H y Si-Si, (serie R1.6b) resulta complicado desarrollar un modelo cuantitativo como en el caso anterior. Sin embargo, sí se puede discutir el comportamiento a cualitativo.

En las figuras 4.13a, 4.13b y 4.13c y 4.14 se observa que las concentraciones de Si, N y O y la densidad de las muestras de la serie R.16b son superiores a las de la serie R5.0b, excepto para la muestra de composición prácticamente óxido, para la que son menores. (Recordemos que para la muestra de la serie R1.6b de composición óxido se observa la presencia de enlaces O-H, cuyo efecto sería análogo al de los enlaces N-H, justificando el comportamiento observado).

Aunque la concentración de enlaces N-H en la serie R1.6b es algo inferior a la de la serie R5.0b, especialmente para composiciones cercanas al nitruro, esa diferencia no es suficiente para justificar las diferencias observadas en las concentraciones de átomos y en la densidad.

La explicación más razonable es que en las muestras de la serie R1.6b exista una

cierta concentración de enlaces Si-Si (sugerida por la presencia de enlaces Si-H) cuyo efecto compense parcialmente la disminución de densidad asociada a los enlaces N-H y Si-H.

Así, concluimos que la presencia de enlaces Si-Si, característica de muestras ricas en Si, resulta en un incremento de la densidad y con ello un aumento del índice de refracción. Esta conclusión está en acuerdo con el trabajo de Knolle,²⁷ en el que se encuentra una correlación entre el contenido de Si y el índice de refracción para muestras ricas en Si.

De acuerdo con todo lo discutido, podemos explicar las diferencias entre los distintos resultados que se observan en la figura 4.12. Las desviaciones más notables corresponden a los datos de Claassen *et al.* (a),²² con valores muy altos del índice de refracción y a los datos de He *et al.*⁵ con valores más bajos. De acuerdo con los resultados de composición de Claassen, las muestras de la serie *a*, depositadas a partir de SiH₄, N₂ y N₂O, son claramente ricas en Si, con concentraciones relativas de Si superiores a las correspondientes a SiO_xN_y estequiométrico. Como hemos visto, un elevado contenido de Si resulta en un aumento de la densidad y con ello del índice de refracción. Esto no ocurre con las muestras de la serie *b*, en las que se añade NH₃ a los gases precursores. Lógicamente, la mayor facilidad de activación de este gas favorece la formación de enlaces Si-N frente a enlaces Si-Si, resultando muestras sin exceso de Si. En cuanto a los datos de He *et al.*, de acuerdo con las medidas FTIR, la concentración de enlaces N-H de sus muestras es mayor que la de nuestras muestras, debido a la utilización de NH₃ en vez de N₂. Como hemos visto, la presencia de enlaces N-H resulta en una disminución de la densidad y del índice de refracción. Evidentemente, el efecto es mayor cuanto mayor es el contenido de enlaces N-H. En el caso del trabajo de Denisse *et al.*¹ también se obtienen mayores concentraciones de enlaces N-H que en nuestro trabajo. Sin embargo, las muestras de Denisse también tienen una mayor concentración de enlaces Si-H. Es razonable pensar que el contenido de enlaces Si-Si será también mayor compensando en parte el efecto de los enlaces N-H.

Por último, los valores del índice de refracción de la serie R1.6b ligeramente superiores a los de la serie R5.0b se deben a la presencia de una pequeña concentración de enlaces Si-Si en el primer caso.

En resumen, hemos visto cómo las desviaciones con respecto a la composición estequiométrica resultan en modificaciones de la densidad que, a su vez, influyen en el

índice de refracción. No obstante, no se ha encontrado una relación de proporcionalidad directa entre índice de refracción y densidad. Para cada serie estudiada, sí se aprecia una tendencia clara a aumentar el índice de refracción con la densidad, especialmente para la serie R1.6b. Sin embargo, muestras de distintas series con densidades similares presentan diferencias en el índice de refracción. Aunque hay una clara relación entre densidad e índice de refracción, la densidad no es el único factor que determina el índice de refracción.

4.4. DENSIDAD DE DEFECTOS PARAMAGNÉTICOS

La técnica de resonancia paramagnética de electrones (EPR) se utiliza habitualmente para estudiar la estructura y densidad de defectos del óxido, el nitruro y el oxinitruro de silicio. Aunque tiene la limitación de no poder detectar todos los defectos, sino solo aquellos con actividad paramagnética (por ejemplo, el enlace colgante de N en estado de carga negativa no se detecta), sí permite detectar los defectos asociados a enlaces colgantes de Si, que tienen gran importancia en las propiedades eléctricas de las estructuras MIS basadas en estos aislantes.

4.4.1. IDENTIFICACIÓN DE DEFECTOS

En las figuras 4.15a y 4.15b se muestra el espectro EPR para muestras depositadas con distintas relaciones de flujos de gases.

En todos los espectros se observa una señal dominante cuya posición varía aproximadamente desde valores un poco inferiores a $g = 2.004$ para el nitruro ($\alpha = 0$), hasta valores en torno a $g = 2.002$ para el óxido ($\alpha = 1$).

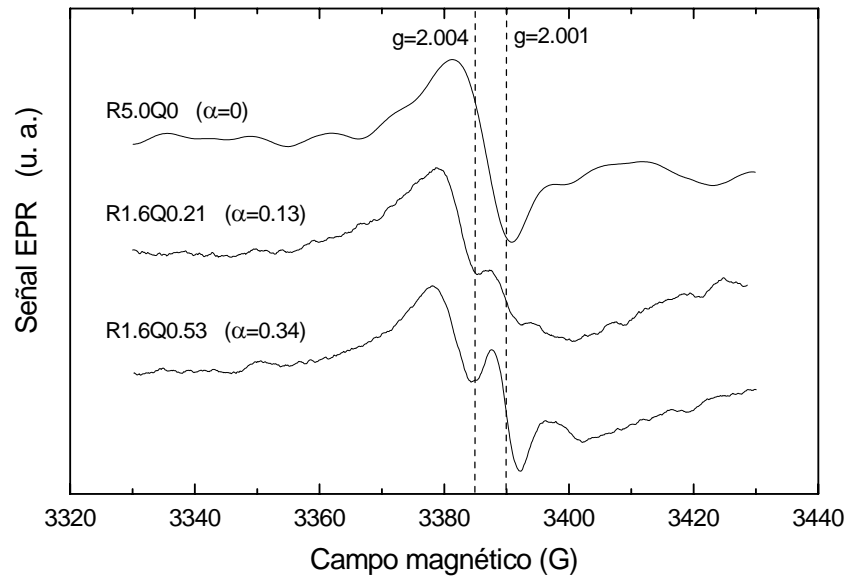


Figura 4.15a. Espectros EPR para muestras de distinta composición.

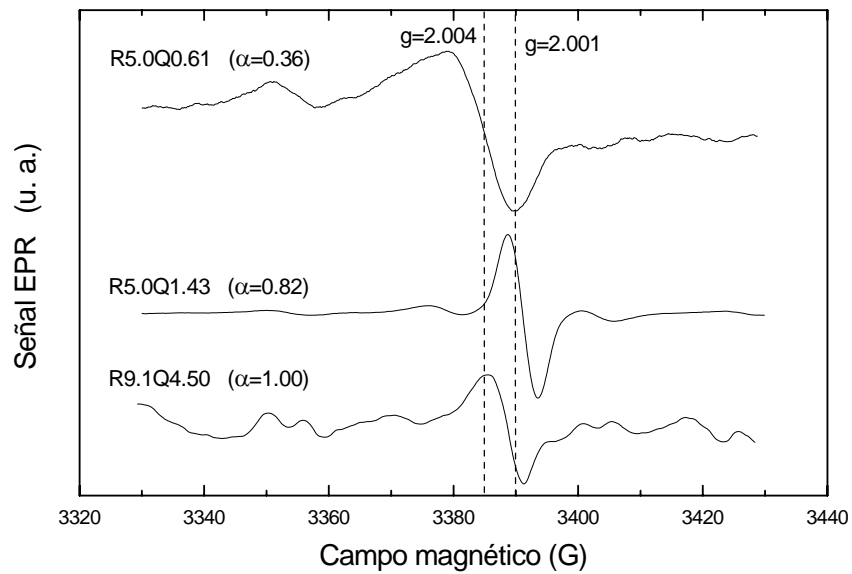


Figura 4.15b. Espectros EPR para muestras de distinta composición.

Esta señal corresponde al enlace colgante de Si, que presenta distintas configuraciones en el óxido y el nitruro. En el caso del nitruro corresponde al centro K (estructura $\text{N}_3\equiv\text{Si}\uparrow$) y su posición característica es $g = 2.0028$. En nuestro caso se detecta a valores algo superiores de g , lo cual puede ser debido a la contribución de configuraciones en las que alguno de los átomos de N es sustituido por átomos de Si.²⁸ En el caso del óxido, el enlace colgante de Si con la configuración $\text{O}_3\equiv\text{Si}\uparrow$ corresponde al centro E' y su posición característica es $g = 2.0018$, como se aprecia en la figura 4.15b.²⁹

En las muestras depositadas con $R = 1.6$ la señal dominante parece estar compuesta de dos señales, especialmente para el caso de la muestra R1.6Q0.53. Una de las dos señales se encuentra para valores de g superiores al caso del nitruro puro. Puesto que para $R = 1.6$ se obtienen muestras con concentraciones apreciables de enlaces Si-H, lo cual sugiere la presencia de enlaces Si-Si, este defecto lo atribuimos también al centro K, pero con una mayor contribución de configuraciones del tipo $\text{Si}_j\text{N}_{3-j}\equiv\text{Si}\uparrow$, con $j > 0$, para las que este centro se desplaza a valores mayores de g , hasta un valor de $g = 2.0055$ para la estructura $\text{Si}_3\equiv\text{Si}\uparrow$ (centro D).²⁸ La otra señal aparece para valores de g inferiores, cercanos a los característicos del centro E', por lo que la atribuimos a este defecto.

Es llamativa la separación de dos señales en estos espectros. En el apartado 4.2 vimos que para $R = 1,6$ no se obtenía separación de fases, de acuerdo con la estructura de la banda Si-O/Si-N *stretching*, que presentaba un único pico. También vimos que la transición entre material con separación de fases y sin separación de fases en función de R se produce de forma progresiva. Es posible que para $R = 1.6$ todavía quede una cierta componente de oxinitruro con separación de fases responsable del desdoblamiento de la señal de EPR. Debe tenerse en cuenta que la técnica EPR es mucho más sensible que la técnica FTIR, permitiendo detectar defectos o características de las muestras indetectables mediante FTIR. En cualquier caso, tampoco se puede concluir que la señal observada en la figura 4.15a para las muestras de la serie R1.6 sea una simple superposición del centro K y el centro E', sino que también puede tener contribuciones de configuraciones intermedias tipo $\text{O}_j\text{N}_{3-j}\equiv\text{Si}\uparrow$.

En la figura 4.15b se observa que para la muestra R5.0Q0.61, de composición muy similar a la muestra R1.6Q0.53, ya no se observa ningún desdoblamiento de la señal. Para esta muestra, de acuerdo con los resultados del apartado 4.2, la posibilidad de que exista un cierto grado de separación de fases es mucho menor que en el caso de $R = 1.6$, lo cual es

consistente con la discusión anterior. El valor de g correspondiente ($g = 2.004$) es un poco alto en comparación con el que se esperaría para un enlace colgante de Si asociado a estructuras intermedias entre el centro K y el centro E' ($g = 2.003 - 2.002$). Igual que en el caso del nitruro, es posible que existan contribuciones de configuraciones que involucran átomos de Si.

Por otra parte, también se aprecia en esta muestra una señal situada entre 30 y 35 gauss por debajo de la señal principal ($g \approx 2.025$). Esta posición corresponde a una de las señales del triplete característico del enlace colgante de N (N DB). Este defecto, además, presenta una señal algo más intensa en $g = 2.0055$ y otra muy débil para valores de g inferiores.³⁰ Normalmente este defecto se encuentra en su estado de carga negativa y no se detecta mediante EPR. Es de esperar, por tanto, que si efectivamente la señal detectada corresponde a este defecto, su intensidad sea débil. En el espectro de la muestra R5.0Q0.61, la señal más intensa del enlace colgante de N ($g = 2.0055$) podría estar enmascarada por la señal del centro K. Por otra parte, una contribución del N DB a esta señal podría explicar también el valor de g relativamente alto que se observa. En cuanto a la señal más débil, no se aprecia, pero puede deberse a que esté por debajo de la resolución o enmascarada por el ruido.

En la referencia 5 se encuentran señales que pueden atribuirse al enlace colgante de N para oxinitruros con $x > 0.60$ ($\alpha > 0.3$). Además, se observa una tendencia a que la intensidad de estas señales aumente al aumentar x , excepto cuando se alcanza la composición de óxido, en la que la señal desaparece.⁵ Las características de la muestra R5.0Q0.61 son similares a las de las muestras de la referencia 5: oxinitruros con enlaces N-H y sin una concentración apreciable de enlaces Si-H; por lo tanto ricos en N.

Teniendo en cuenta todo lo explicado, la señal observada en torno a $g = 2.025$ para la muestra R5.0Q0.61 puede ser debida al enlace colgante de N.

La muestra R5.0Q1.43 presenta una señal muy intensa en $g = 2.0008$ y varias señales más débiles que no se aprecian con claridad en la figura 4.15b. La figura 4.16 muestra el espectro ampliado de esta muestra.

La señal principal está por debajo de los valores característicos del centro E' ($g = 2.0018$). Este mismo resultado se ha observado en oxinitruros ricos en O, y se atribuye a un defecto tipo E', típico de subóxidos, con configuraciones en las que un átomo de O se sustituye por uno de Si ($\text{SiO}_2 \equiv \text{Si}\uparrow$).³¹

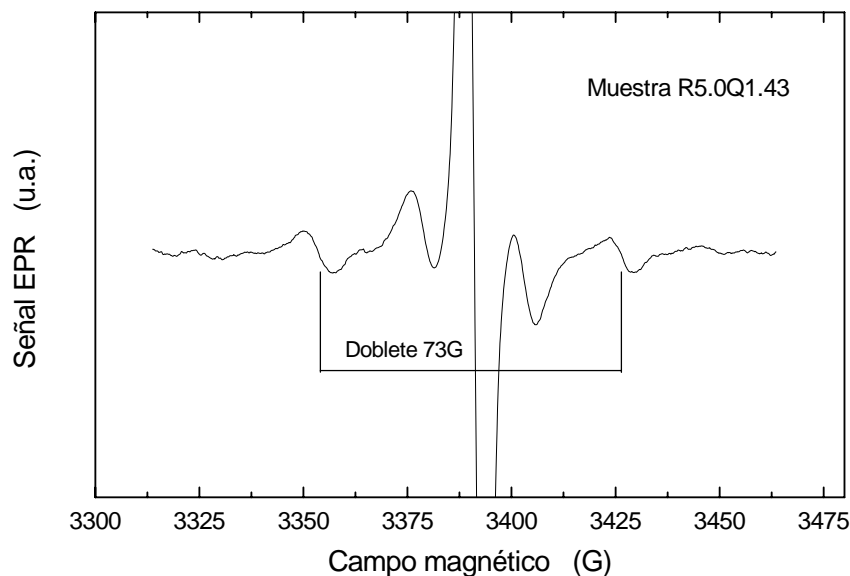


Figura 4.16. Espectro EPR de la muestra R5.0Q1.43.

En cuanto a las señales más débiles, se observa un doblete con una separación de 73 G, centrado en $g = 2.0016$ y un segundo doblete centrado en $g = 2.0008$ con una separación de 22 G. El doblete de 73 G (74 G en las referencias) se observa en el sistema Si/SiO_2 y se atribuye normalmente a defectos similares al centro E' , pero con una estructura en la que un átomo de O se sustituye por uno de H ($\text{O}_2\text{H} \equiv \text{Si}^\uparrow$).^{32,33}

En cuanto al segundo doblete, se han observado estructuras similares en muestras de óxido de silicio.^{34,35} En las referencias se observa una estructura hiperfina de tres señales en vez de dos. En nuestro caso es posible que la señal central se confunda con la señal del centro E' . Este defecto se denomina N_4^0 y corresponde a un electrón atrapado. El precursor del defecto es un átomo de N con carga positiva enlazado a 4 átomos de Si, que ocupa la posición de una vacante de un grupo SiO_4 . El defecto aparece como consecuencia del atrapamiento de un electrón procedente de una vacante de O neutra.³⁴ La composición de la muestra R5.0Q1.43, cercana al óxido, pero con una concentración apreciable de N, y el hecho de que este doblete no se observa en el óxido, apoyan la asignación de la señal observada al centro N_4^0 .

Por otra parte, nuestro grupo de investigación está trabajando actualmente en subóxidos.³⁶ Para composiciones cercanas a la estequiométrica (SiO_2), ligeramente ricas en Si, la señal observada muestra también el centro E' en la misma posición que la muestra R5.0Q1.43 y el doblete de 73-74 G. También se observa el centro D (que no se observa en el oxinitruro), pero no se observa el segundo doblete de 22 G. Estos resultados son totalmente consistentes con las conclusiones obtenidas con respecto al espectro de la muestra R5.0Q1.43.

La asignación del doblete de 73-74 G a la presencia de enlaces Si-H podría considerarse en aparente contradicción con los resultados de FTIR, en los que no se detectaba ninguna banda de absorción asociada a este enlace. Debe tenerse en cuenta que la sensibilidad de la técnica EPR es muy superior a la de FTIR. En el primer caso, se pueden detectar concentraciones del orden de 10^{16} cm^{-3} , mientras que en el caso de la técnica FTIR, concentraciones por debajo de 10^{21} cm^{-3} son prácticamente indetectables.

4.4.2. C ONCENTRACIÓN DE DEFECTOS PARAMAGNÉTICOS

En la figura 4.17 se representa la concentración total de defectos paramagnéticos determinada por EPR en función de la composición (parámetro α). Los valores se obtienen como promedio del análisis de dos muestras distintas (excepto en el caso del nitruro para el que solo se analizó una y el caso del óxido, cuya señal es muy débil, para el que se hizo el promedio de 3 muestras).

La incorporación de oxígeno al material reduce notablemente la densidad de defectos con respecto al caso del nitruro. Para composiciones intermedias la concentración de defectos no sufre modificaciones muy significativas. Para valores bajos de α , hay una ligera disminución al aumentar el contenido de O y para oxinitruro de composición cercana al óxido se aprecia un leve aumento de la concentración de defectos. Este aumento puede ser debido a la aparición del centro N_4^0 que se ha descrito en el apartado anterior. Para el caso del óxido se observa el valor mínimo de la concentración de defectos.

Mientras que la incorporación de O al nitruro parece tener un efecto beneficioso, resultando en una disminución de la concentración de defectos, la incorporación de N al óxido resulta en el efecto contrario.

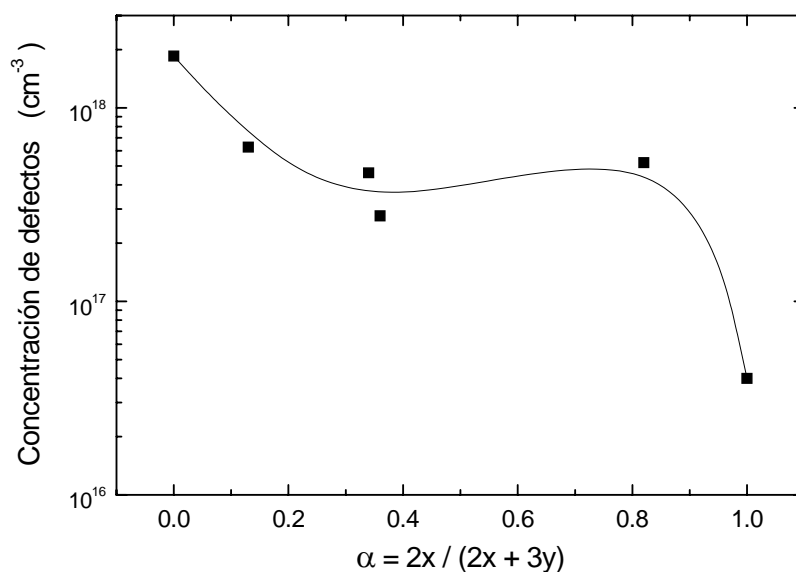


Figura 4.17. Concentración de defectos paramagnéticos en función de la composición.

No obstante, debe tenerse en cuenta que la concentración de defectos que se muestra en la figura 4.17 corresponde únicamente a aquellos defectos que presentan actividad paramagnética. Pueden existir defectos, como el enlace colgante de N en su estado negativo o centros K en su estado con carga negativa o positiva, que no se detectan mediante EPR. La presencia de estos defectos podría tener influencia en el comportamiento de la concentración de defectos en función de la composición.

4.5. EFECTO DE LA RADIACIÓN DE IONES DE ALTA ENERGÍA

Aunque el objetivo de las medidas de HI-ERDA es, desde luego, determinar la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, resulta interesante estudiar el efecto que tiene la radiación de iones de alta energía a la que son sometidas las muestras durante las medidas.

4.5.1. E FECTO DE LA RADIACIÓN DE IONES EN LA COMPOSICIÓN

Como ya se explicó en el capítulo 2, la radiación de iones de alta energía produce una eliminación selectiva de N e H con respecto a la composición original del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ (figura 2.14). La concentración inicial de cada elemento puede obtenerse mediante un ajuste de las medidas en función de la dosis de radiación a un modelo de efusión.

En las figuras 4.18a y 4.18b se representa la pérdida de N e H con respecto a la composición original, expresada como porcentaje del contenido inicial de cada elemento (es decir, la pérdida relativa) en función de la composición (posición de la banda Si-O/Si-N *stretching*).

En la figura 4.18a se observa claramente que la pérdida selectiva de N es más significativa para composiciones intermedias, aunque algunos puntos se desvían de la tendencia general. El comportamiento del H es menos claro, especialmente para composiciones cercanas al nitruro, aunque sí se aprecia que la pérdida relativa de H se reduce al aproximarse la composición a la del óxido.

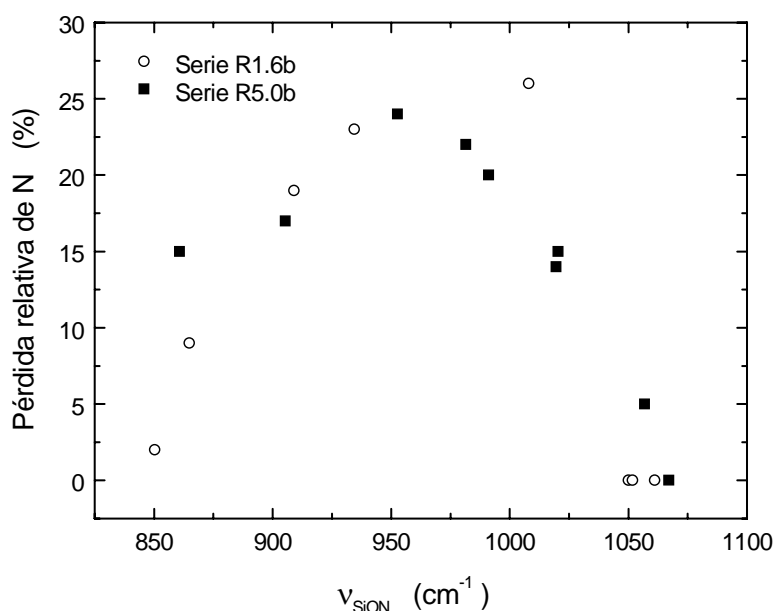


Figura 4.18a. Pérdida selectiva relativa de N con respecto a la composición original del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ en función de la posición de la banda Si-O/Si-N *stretching* (parámetro ν_{SiON}).

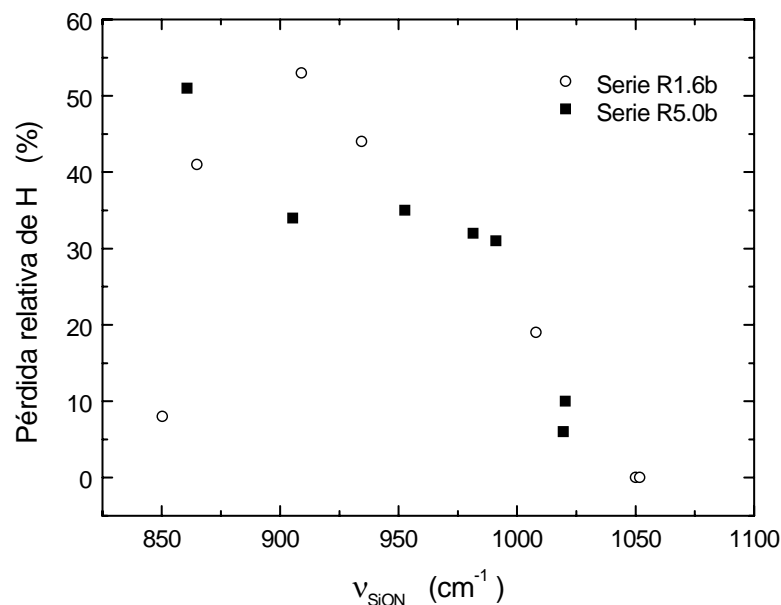


Figura 4.18b. Pérdida selectiva relativa de H con respecto a la composición original del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ en función de la posición de la banda Si-O/Si-N stretching (parámetro ν_{SiON}).

4.5.2. E FECTO DE LA RADIACIÓN DE IONES EN EL ESPECTRO DE ABSORCIÓN

Para estudiar con más detalle el efecto de la radiación de iones de alta energía se han realizado medidas de FTIR en la región de la muestra dañada por el bombardeo y en la región que no ha sido bombardeada. Para la realización de estas medidas se utilizó un condensador de haz, de modo que el diámetro del haz fuera menor que la zona bombardeada.

En todas las muestras se observa una disminución de la banda Si-O/Si-N *stretching* y de la banda N-H *stretching*. Por el contrario, se observa un incremento de la banda Si-H *stretching* e incluso la aparición de esta banda en muestras en las que originalmente no se detectaba (serie R5.0b). Este mismo fenómeno se observó en un estudio detallado del efecto de la radiación en nitruro de silicio.³⁷

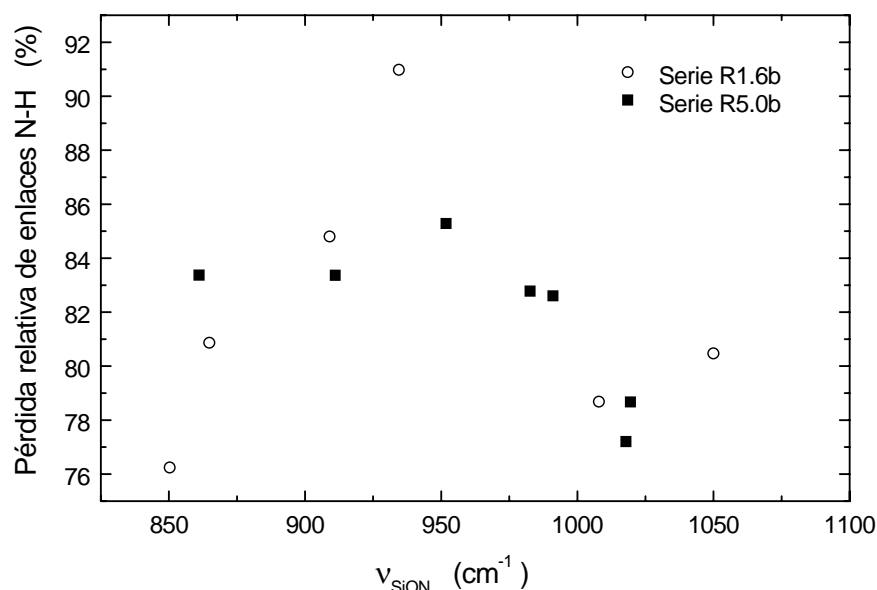


Figura 4.19. Pérdida relativa de enlaces N-H, determinada a partir de la banda de absorción N-H *stretching*, en función de la posición de la banda Si-O/Si-N *stretching*.

En todas las muestras la concentración de enlaces N-H es superior a la de enlaces Si-H. Además, hemos visto que se produce una eliminación selectiva de N e H. El mecanismo principal de eliminación de H debe estar asociado, por tanto, a la ruptura de los enlaces N-H seguida de la difusión del H fuera de la lámina (posiblemente formándose moléculas de H₂). Sin embargo, al eliminarse también el N, quedan enlaces colgantes de Si que pueden atrapar el H procedente de la ruptura de enlaces N-H, dando lugar al incremento de la concentración de enlaces Si-H observada y reduciendo la eliminación de H. En este sentido, los resultados de la figura 4.18b, en la que se muestra la eliminación neta de H, no representan con exactitud el daño que sufre la muestra como consecuencia del bombardeo iónico.

En la figura 4.19 se representa la pérdida relativa de enlaces N-H, obtenida a partir de la banda de absorción N-H *stretching* en función de ν_{SiON} . Este parámetro representa el daño que sufren las muestras eliminando el efecto de formación de enlaces Si-H. La tendencia de los datos de la figura 4.19 es muy similar a la observada en la figura 4.18a,

con una pérdida relativa de enlaces N-H más significativa para composiciones intermedias.

En principio, este resultado podría relacionarse con el hecho de que las muestras de composición intermedia presentan mayor desorden estructural, como vimos en el apartado 4.2 (figura 4.2a), aunque el máximo desorden, de acuerdo con el comportamiento de la anchura de la banda Si-O/Si-N *stretching*, corresponde a valores de ν_{SiON} algo mayores.

Podemos profundizar en el análisis del efecto de la radiación mediante la comparación de la banda de absorción Si-O/Si-N *stretching* medida en la zona bombardeada y fuera de ella. En la figura 4.20 se representa la diferencia del espectro medido fuera de la zona dañada menos el espectro de la zona dañada. Por lo tanto, los espectros de la figura 4.20 corresponden al material que se pierde durante la radiación.

En todos los espectros se observa una pico principal que corresponde a la disminución de la banda Si-O/Si-N *stretching* como consecuencia de la eliminación de átomos del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ durante el bombardeo.

En la figura 4.21 se representa la posición del pico de la diferencia de espectros en función de la posición original (posición en la zona no bombardeada) de la banda Si-O/Si-N *stretching* (parámetro ν_{SiON}).

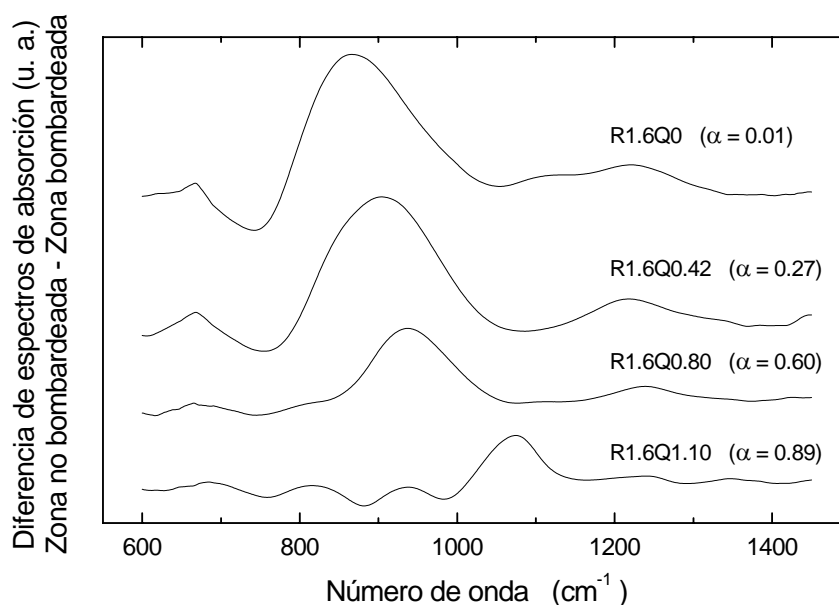


Figura 4.20. Diferencia de espectros de absorción (zona no bombardeada – zona bombardeada) para algunas muestras representativas.

En principio podría esperarse que la posición del pico de la diferencia de espectros coincidiera aproximadamente con la posición original de la banda Si-O/Si-N *stretching*, puesto que dicho pico corresponde a la eliminación de átomos que contribuyen a la absorción de la banda.

Sin embargo, el comportamiento que se observa en la figura 4.21 es muy distinto. Para composiciones cercanas al nitruro, la posición del pico de la diferencia de espectros sí coincide aproximadamente con la de la banda original. A medida que la composición se acerca al óxido, la posición del pico se desplaza a mayores números de onda, como cabría esperar, pero no lo hace linealmente con respecto a la posición de la banda original, sino que no supera los 940 cm^{-1} para $\nu_{\text{SiON}} < 1040\text{ cm}^{-1}$ y para valores superiores de ν_{SiON} aumenta bruscamente para coincidir de nuevo con la posición de la banda en el material no bombardeado.

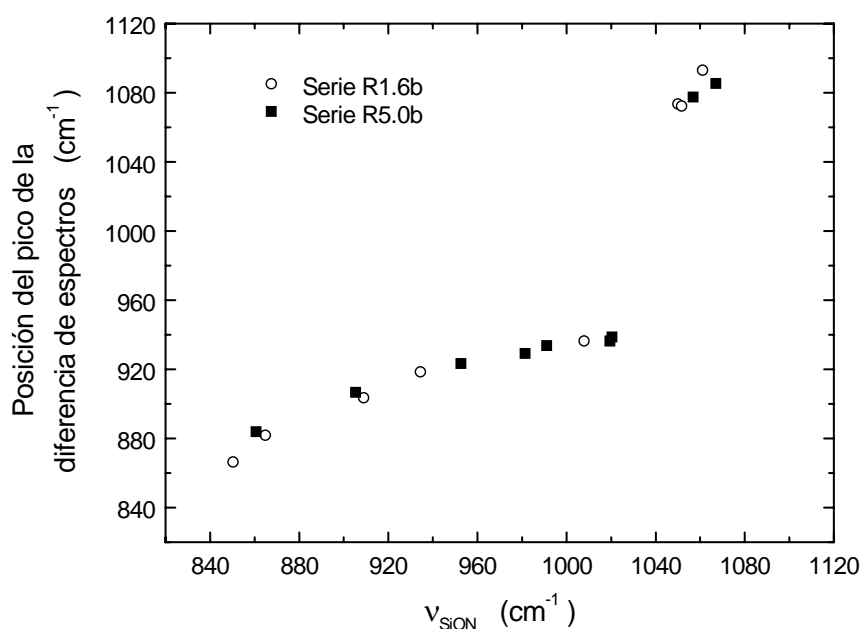


Figura 4.21. Posición del pico principal de la diferencia de espectros (zona no bombardeada - zona bombardeada) en función de la posición de la banda Si-O/Si-N *stretching* en la zona no bombardeada (ν_{SiON}).

Partiendo de que la estructura de la banda Si-O/Si-N *stretching* corresponde al modelo de enlace aleatorio, como vimos en el apartado 4.2, el comportamiento de la posición del pico de la diferencia de espectros sugiere que la eliminación de átomos del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ no se produce de forma homogénea, sino que la eliminación unidades estructurales con frecuencias de vibración por debajo y en torno a 940 cm^{-1} se ve favorecida.

De acuerdo con el trabajo de Eriksson y Granqvist,⁹ la frecuencia de oscilación del tetraedro con dos átomos de O y dos átomos de N (SiN_2O_2) es precisamente 940 cm^{-1} . Por otra parte, de acuerdo con la ecuación 4.1, la máxima concentración del tetraedro SiN_2O_2 corresponde a la composición justamente intermedia entre óxido y nitruro ($\alpha = 0.5$; $\nu_{\text{SiON}} \approx 975\text{ cm}^{-1}$). Esta composición es muy parecida a la composición para la que se observa la máxima pérdida relativa de N ($\nu_{\text{SiON}} \approx 950\text{ cm}^{-1}$, como se aprecia en la figura 4.18a).

Estos resultados sugieren que la pérdida selectiva de N está asociada principalmente a la eliminación de tetraedros del tipo SiN_2O_2 . La diferencia entre el valor de ν_{SiON} correspondiente a la máxima eliminación de N y la máxima concentración de tetraedros SiN_2O_2 puede estar asociada a una contribución significativa de la eliminación de tetraedros del tipo SiN_3O , cuya concentración es máxima para valores menores de ν_{SiON} .

No obstante, las razones por las que estas configuraciones puedan eliminarse de forma preferente ante la radiación de iones no son claras por el momento.

4.6. REFERENCIAS

- ¹C. M. M. Denisse, K. Z. Troost, J. B. Oude Elferink, F. H. P. M. Habraken, W. F. van der Weg, M. Hendriks. *J. Appl. Phys.* **60**, 2536 (1986).
- ²D. V. Tsu, G. Lucovsky, M. J. Mantini, S. S. Chao. *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 1998 (1987).
- ³B. -R. Zhang, Z. Yu, G. J. Collins, T. Hwang, W. H. Ritchie. *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 176 (1989).
- ⁴Y. Ma, G. Lucovsky. *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 2504 (1994).
- ⁵L. -N. He, T. Inokuma, S. Hasegawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1503 (1996).
- ⁶S. V. Hattangady, H. Niimi, G. Lucovsky. *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 3017 (1996).
- ⁷M. J. Hernández, J. Garrido, J. Martínez, J. Piqueras. *Semicond. Sci. Technol.* **12**, 927 (1997).

- ⁸H. R. Philipp. *J. Non-Cryst. Solids* **8-10**, 627 (1972).
- ⁹T. S. Eriksson, C. G. Granqvist. *J. Appl. Phys.* **60**, 2081 (1986).
- ¹⁰A. Sassella. *Phys. Rev. B* **48**, 14208 (1993).
- ¹¹A. Sassella, P. Lucarno, A. Borghesi, F. Corni, S. Rojas, L. Zanotti. *J. Non Cryst. Solids* **187**, 395 (1995).
- ¹²U. Teschner. *Phys. Stat. Sol. (a)* **121**, 641 (1990).
- ¹³Y. Cros, J. C. Rostaing. *E-MRS Strasbourg-Proceedings*, 77 (June 1986).
- ¹⁴L. Pinard, J. M. Mackowski. *Appl. Opt.* **36**, 5451 (1997).
- ¹⁵P. V. Bulkin, P. L. Swart, B. M. Lacquet. *J. Non-Cryst. Solids* **187**, 403 (1995).
- ¹⁶P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky. *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 689 (1986).
- ¹⁷J. A. Moreno, B. Garrido, J. Samitier, R. J. Morante. *J. Appl. Phys.* **81**, 1933 (1997).
- ¹⁸N. Maley. *Phys. Rev. B* **46**, 2078 (1992).
- ¹⁹G. Lucovsky. *Solid State Com.* **29**, 571 (1979).
- ²⁰J. -L. Yeh, S. -C. Lee. *J. Appl. Phys.* **79**, 656 (1996).
- ²¹W. R. Knolle, J. W. Osenbach, A. Elia. *J. Electrochem. Soc.* **135**, 1211 (1988).
- ²²W. A. P. Claassen, H. A. J. Th. v. d. Pol, A. H. Goemans, A. E. T. Kuiper. *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1458 (1986).
- ²³R. Hezel, N. Lieske. *J. Appl. Phys.* **51**, 2566 (1980).
- ²⁴S. S. Chao, J. E. Tyler, D. V. Tsu, G. Lucovsky, M. J. Mantini. *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 1283 (1987).
- ²⁵S. M. Sze. "Physics of Semiconductor Devices". John Wiley & Sons (1981).
- ²⁶A. Sassella, P. Lucarno, A. Borghesi, F. Corni, S. Rojas, L. Zabotti. *J. Non-Cryst. Sol.* **187**, 395 (1995).
- ²⁷W. R. Knolle. *Thin Solid Films*, **168**, 123 (1989).
- ²⁸W. L. Warren, J. Kanicki, F. C. Rong, E. H. Poindexter. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 881 (1992).
- ²⁹W. L. Warren, E. H. Poindexter, M. Offenbergh, W. Müller-Warmuth. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 872 (1992).
- ³⁰W. L. Warren, P. M. Lenahan, S. E. Curry. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 207 (1990).
- ³¹S. Hasegawa, S. Sakamori, M. Futatsudera, T. Inokuma, Y. Kurata. *J. Appl. Phys.* **89**, 2598 (2001).
- ³²J. F. Conley, P. M. Lenahan. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 40 (1993).
- ³³P. M. Lenahan, J. F. Conley Jr. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2134** (1998).
- ³⁴J. H. Stathis, J. Chapple-Sokol, E. Tierney, J. Batey. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2111 (1990).
- ³⁵T. E. Tsai, D. L. Griscom, E. J. Friebele. *Phys. Rev. B* **38**, 2140 (1988).
- ³⁶E. San Andrés, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, F. L. Martínez, D. Bravo, F. J. López. Aceptado para publicación en la revista *Vacuum*.
- ³⁷W. Bohne, W. Fuhs, J. Röhrich, B. Selle, G. González-Díaz, I. Mártil, F. L. Martínez, A. del Prado. *Surf. Interface Anal.* **30**, 534 (2000).

CAPÍTULO V

EFFECTO DE TRATAMIENTOS DE RECOCIDO RÁPIDO (RTA) EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESTRUCTURALES DEL $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$

5.1. INTRODUCCIÓN

Como ya comentamos en el capítulo primero, una de las principales ventajas de las técnicas de depósito asistidas por plasma (entre ellas la técnica ECR) es la posibilidad de obtener películas aislantes a baja temperatura, satisfaciendo las necesidades asociadas al aumento de la escala de integración de procesos de baja carga térmica. Sin embargo, la calidad de los aislantes depositados por PECVD suele ser inferior a la de los obtenidos mediante procesos térmicos de alta temperatura.^{1,2}

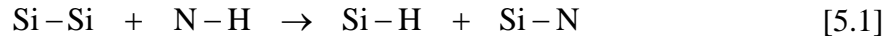
Los tratamientos de recocido rápido a alta temperatura (RTA, *Rapid Thermal Annealing*) pueden representar un método para mejorar las propiedades de los aislantes manteniendo la exigencia de baja carga térmica total del proceso, ya que su duración es muy corta.^{1,2,3,4}

En general el efecto de los tratamientos de RTA es complejo, involucrando distintos grupos moleculares, y depende de las características del material depositado. Uno de los objetivos de esta tesis doctoral es precisamente estudiar las modificaciones y posibles mejoras de las propiedades del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ depositado por ECR.

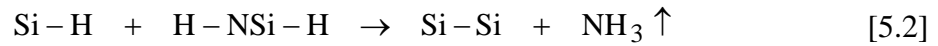
En trabajos recientes nuestro grupo de investigación ha estudiado con detalle el efecto de los procesos de RTA en las propiedades del nitruro de silicio amorfo hidrogenado

(a-SiN_y:H), depositado también mediante la técnica ECR.^{5,6,7,8,9} El comportamiento del SiN_y:H frente al RTA está determinado fundamentalmente por reacciones que involucran H, de modo que la manera en que el H se incorpora a la red (en forma de enlaces Si-H o enlaces N-H) es decisiva desde el punto de vista del RTA.

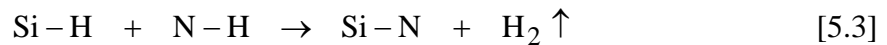
En aquellas muestras en las que aparecen tanto enlaces Si-H como N-H, para temperaturas de recocido bajas y medias (400 °C – 700 °C, dependiendo de la riqueza en Si), se observa un aumento de la concentración de enlaces Si-H y N-H con respecto a la concentración de la muestra sin recocer, aunque el aumento de la concentración de enlaces Si-H es más significativa y se mantiene hasta temperaturas más altas. Este resultado se debe a la formación de enlaces Si-H y N-H a partir de H originalmente no ligado presente en el nitruro y a una reacción de transferencia de H:^{5,8}



Para temperatura de recocido superiores se observa una clara disminución en las concentraciones de enlaces Si-H y N-H, así como la pérdida de N. Este proceso puede explicarse mediante una reacción cooperativa entre enlaces Si-H y N-H que conduce a la formación de NH₃ que abandona el material durante el recocido:^{5,8}

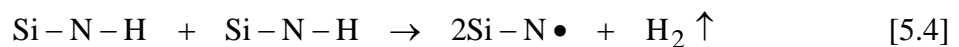


Para SiN_y:H depositado mediante RPECVD, con características similares (presencia de enlaces Si-H y N-H), otros autores encuentran otra reacción cooperativa:¹



Esta reacción también implica la eliminación de H, pero no se elimina N. Por otro lado, se forman nuevos enlaces Si-N que tienen como consecuencia un aumento del área de la banda de absorción Si-N *stretching*.

En el caso de SiN_y:H rico en N ($y = [\text{N}]/[\text{Si}] = 1.55$) sólo aparecen enlaces N-H y las reacciones cooperativas anteriores no se producen. También se observa pérdida de H con el recocido, pero a temperaturas superiores (por encima de 900 °C). La reacción que tiene lugar en la red es la siguiente:^{5,8}



Aparte de la pérdida de H y también de N en el caso de muestras con enlaces Si-H y

N-H, se observan en el $\text{SiN}_y\text{:H}$ otros efectos asociados al RTA:

- En general, aumento o disminución del área de la banda Si-N *stretching*, dependiendo de que se formen o rompan enlaces Si-N, aunque la relación entre el área de esta banda y la concentración de enlaces Si-N no es tan directa como en el caso de las bandas Si-H y N-H *stretching*.⁸
- Relaxaciones térmicas de la red, con una mejora del orden estructural, que se refleja en una disminución de la anchura (FWHM) de la banda Si-N *stretching*. Para temperaturas suficientemente altas como para que se produzca la eliminación de H o N se observa justamente la tendencia contraria: la anchura de la banda aumenta como consecuencia del aumento del desorden estructural.^{5,8}
- La posición de la banda Si-H *stretching* se desplaza a menores frecuencias debido a la sustitución de enlaces Si-N por enlaces Si-Si en el entorno de los enlaces Si-H. La banda N-H, en las muestras ricas en N se desplaza a mayores frecuencias al eliminarse el H.⁸
- Densificación y aumento del índice de refracción en muestras ricas en Si ($y = [\text{N}]/[\text{Si}] = 1.55$). En el caso de muestras de composición cercana a la estequiométrica ($y = 1.43$) se observa una ligera disminución del índice de refracción asociada a la eliminación de N.⁵
- Se observa una disminución de la densidad de defectos paramagnéticos para temperaturas de recocido intermedias (500 °C – 600 °C), excepto en el caso de muestras ricas en Si,⁶ así como una mejora de las propiedades eléctricas (disminución de la densidad de estados de intercara y de la carga atrapada en el aislante).⁷

En el presente trabajo extenderemos el estudio del efecto de tratamientos de RTA al caso del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Consideraremos el caso particular de SiO_2 y distintas composiciones intermedias. Teniendo en cuenta la experiencia con el $\text{SiN}_y\text{:H}$, consideraremos muestras con enlaces Si-H y N-H y muestras solo con enlaces N-H.

Este capítulo se centra en la composición y en las propiedades ópticas y estructurales; básicamente, aquellas propiedades que se han descrito en los capítulos 3 y 4. En el capítulo siguiente se discuten las propiedades eléctricas y se estudiará también la influencia de los procesos de RTA en estas propiedades.

A lo largo del capítulo, las muestras se identificarán, como hemos hecho

anteriormente, a partir de las relaciones de flujo de gases, indicando los valores de los parámetros de depósito $R = [\phi(\text{O}_2) + \phi(\text{N}_2)] / \phi(\text{SiH}_4)$ y $Q = \phi(\text{O}_2) / \phi(\text{SiH}_4)$. Recordemos que el parámetro R determina la incorporación de Si al material, siendo esta mayor cuanto menor es R . En este capítulo se utilizan tres valores de R : $R = 1.6$, $R = 5.0$ y $R = 9.1$. En el caso de $R = 1.6$ se detectan tanto enlaces Si-H como N-H, aunque la concentración de estos últimos es mayor. Para los otros valores de R solo aparecen enlaces N-H. El parámetro Q determina la incorporación de O frente a N. También se indica para cada muestra el valor del parámetro de composición α .

En las representaciones en función de la temperatura de recocido, a las muestras sin recocer se les asigna la temperatura de 50 °C, que corresponde aproximadamente a la temperatura de depósito.

Se ha trabajado con distintos espesores de película (1000 Å, 3000 Å y 6000 Å). La mayoría de los resultados de las medidas del espectro de absorción (espectroscopia FTIR) corresponden a muestras con espesores en torno a 3000 Å. Sin embargo, para las muestras con $R = 5.0$ los resultados corresponden a muestras de 6000 Å, mientras que para la muestra R1.6Q0.80 el espesor es de 1000 Å. Debido a esto, y teniendo en cuenta la influencia del espesor que estudiamos en el capítulo anterior, para la serie R5.0 pueden observarse valores un poco elevados de la anchura y la posición de la banda Si-O/Si-N *stretching* mientras que para la muestra R1.6Q0.80 ocurre lo contrario. Puesto que estamos interesados en el efecto del RTA, estas diferencias no son relevantes en este capítulo. Cada muestra se deposita sobre un sustrato de 3x3 cm² que posteriormente fue cortado en trozos de 1x1 cm² para realizar los procesos a distintas temperaturas.

Los recocidos se realizaron en atmósfera inerte de argón, de modo que los efectos asociados son puramente térmicos. La duración de todos los procesos fue de 30 s.

5.2. EFECTO DEL RTA EN LA COMPOSICIÓN

5.2.1. CONTENIDO DE Si, O Y N

En el capítulo 3 se introdujo el parámetro $\alpha = 2x/(2x+3y)$ para describir la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Este parámetro indica el contenido relativo de O y N, con $\alpha = 0$ para nitruro y $\alpha = 1$ para óxido.

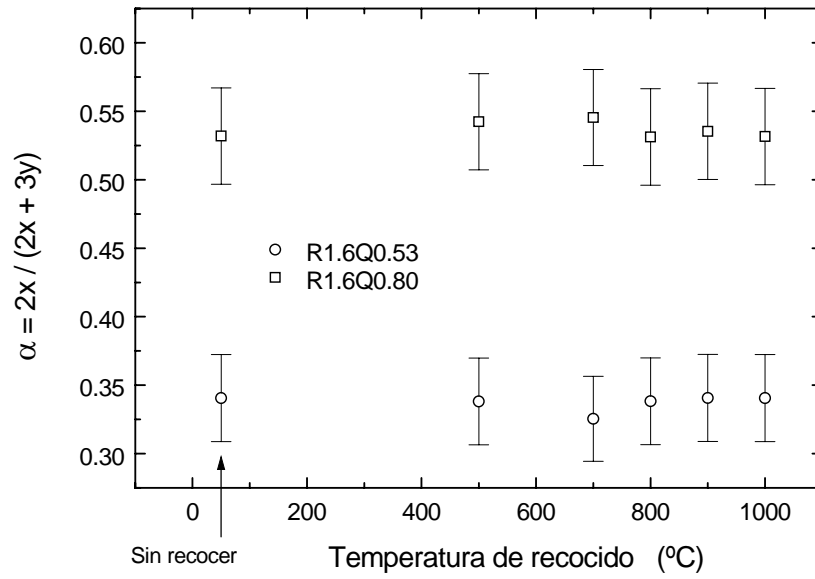


Figura 5.1a. Parámetro de composición α en función de la temperatura de recocido para distintas composiciones del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ (serie R1.6).

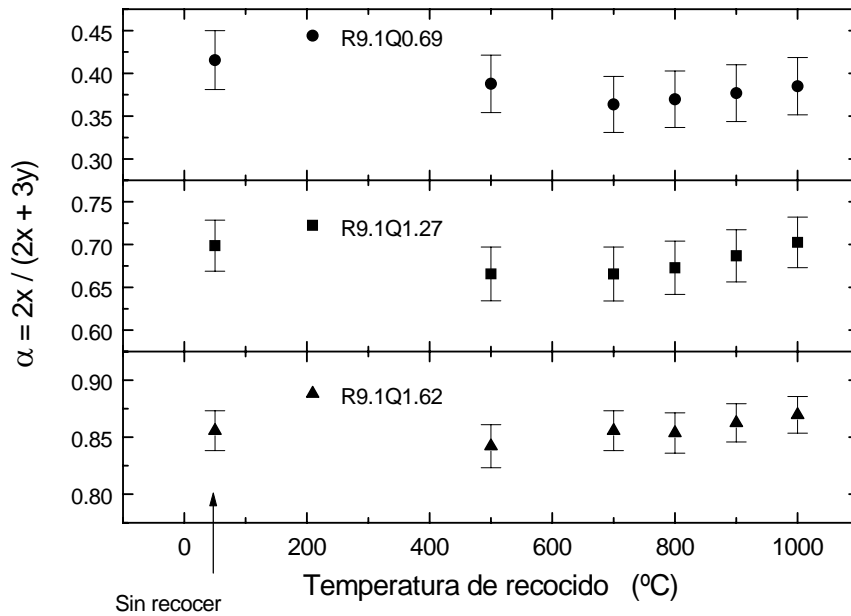


Figura 5.1b. Parámetro de composición α en función de la temperatura de recocido para distintas composiciones del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ (serie R9.1).

En las figuras 5.1a y 5.1b se representa este parámetro, determinado mediante AES, en función de la temperatura de recocido para muestras de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ de distintas composiciones. A la hora de interpretar los resultados, debe tenerse en cuenta que la incertidumbre asociada a la medida procede principalmente de diferencias entre la muestra de referencia y la muestra estudiada. La incertidumbre relativa entre las medidas para cada muestra sería algo menor, ya que en todas se utiliza la misma referencia.

Para ninguna de las composiciones estudiadas (intermedias y cercanas al óxido) se observan modificaciones significativas en el contenido relativo de O y N. En principio, para la serie R1.6, que contiene enlaces Si-H y N-H podría tener lugar la reacción de eliminación de NH_3 (expresión 5.2) observada para el $\text{SiN}_y\text{:H}$. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que al incorporarse O al material, la concentración de enlaces Si-H y N-H disminuye, especialmente la primera, al sustituirse enlaces Si-H por enlaces Si-O. Así, la probabilidad de que se produzca dicha reacción será menor y la modificación de la composición menos importante. En definitiva, si se produce eliminación de N, como en el caso del SiN_y , esta eliminación es mucho menos significativa y, en todo caso, no es apreciable dentro del margen de incertidumbre de las medidas de composición realizadas.

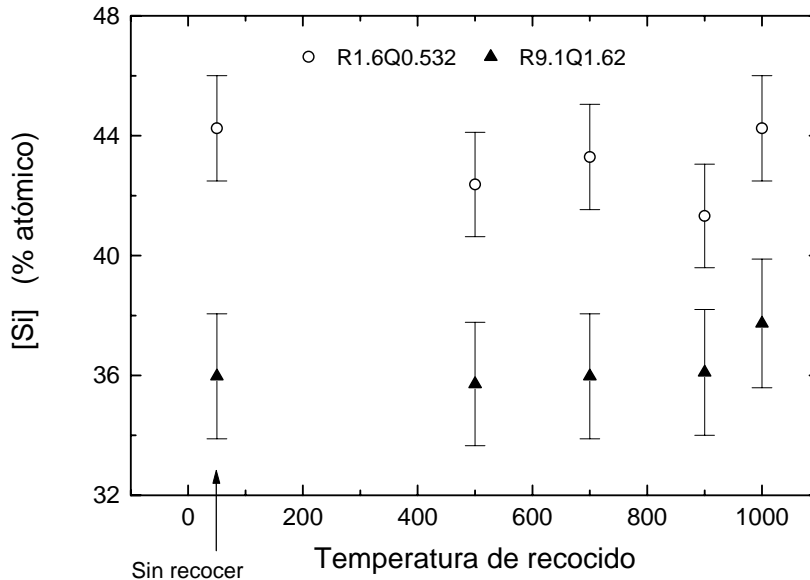


Figura 5.2. Porcentaje atómico de Si en función de la temperatura de recocido para distintas composiciones del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

El parámetro α no ofrece información con respecto al contenido de Si. En la figura 5.2 se muestra el porcentaje atómico de Si para dos muestras representativas en función de la temperatura de recocido. Tampoco se observa ninguna modificación significativa de este parámetro.

Concluimos que en el caso del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ con un contenido importante de O, no se producen modificaciones claramente apreciables de la composición en lo referente al contenido de Si, O y N. (Recordemos que el H no puede detectarse mediante AES y por tanto las figuras 5.1a, 5.1b y 5.2 no ofrecen información con respecto al contenido de H).

5.2.2. C ONTENIDO DE H

Como hemos visto anteriormente, el contenido de H puede determinarse a partir de las bandas de absorción Si-H y N-H *stretching*.¹⁰

En la figura 5.3 se muestra la concentración de enlaces Si-H en función de la temperatura de recocido para las muestras R1.6Q0.21 y R1.6Q0.53.

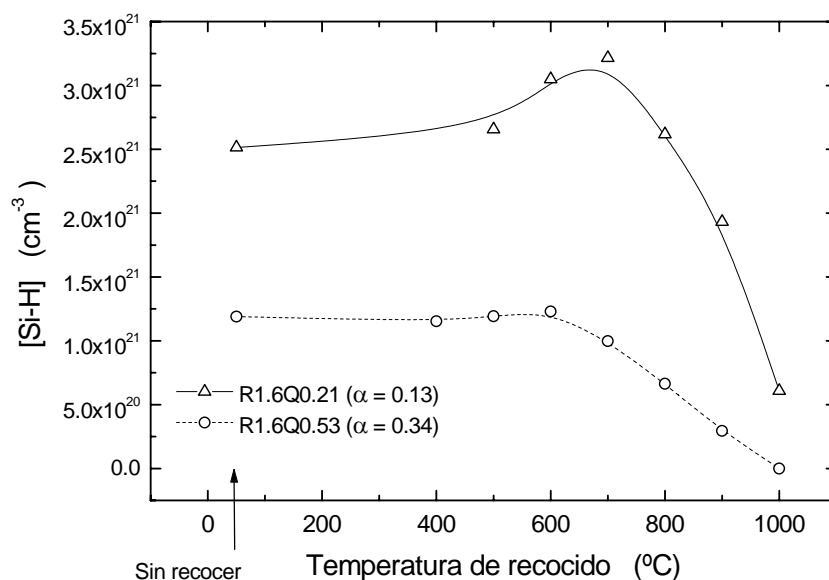


Figura 5.3. Concentración de enlaces Si-H en función de la temperatura de recocido para distintas composiciones del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

El comportamiento de la muestra R1.6Q0.21 es muy similar al observado para nitruro de silicio depositado en condiciones equivalentes ($R = 1.6$). La concentración de enlaces Si-H aumenta hasta temperaturas de 700 °C y para temperaturas más altas disminuye, siendo claramente menor que la concentración de la muestra sin recocer para temperaturas superiores a 800 °C.⁸

La muestra R1.6Q0.53 tiene un comportamiento similar, aunque en este caso el aumento de la concentración de enlaces Si-H es prácticamente inapreciable y la disminución comienza a partir de 700 °C.

En las figuras 5.4a, 5.4b y 5.4c se representa la concentración de enlaces N-H en función de la temperatura de recocido para muestras de distintas composiciones.

Nuevamente los resultados de la muestra R1.6Q0.21 son prácticamente iguales al caso del nitruro, con un aumento de $[N-H]$ con respecto al valor de la muestra sin recocer hasta temperaturas de 500 °C y disminución para temperaturas mayores, especialmente a partir de 800 °C.⁸

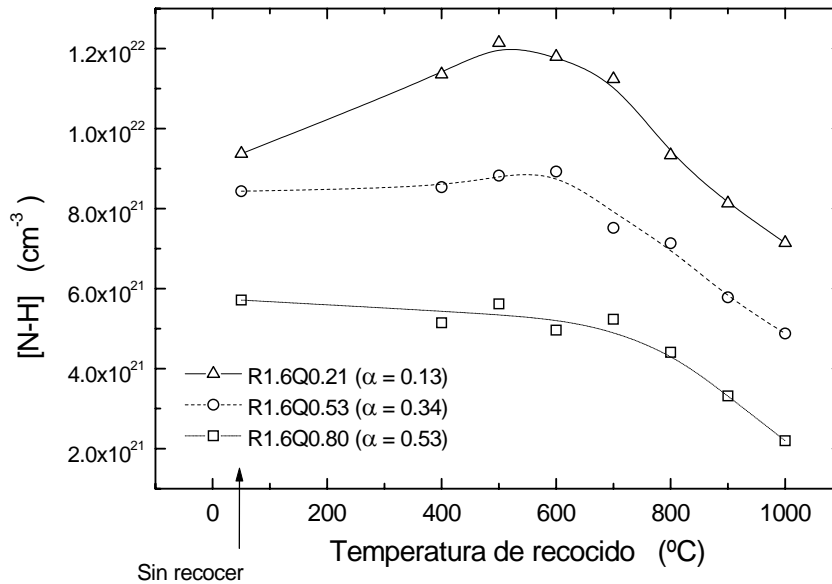


Figura 5.4a. Concentración de enlaces N-H en función de la temperatura de recocido para distintas composiciones del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

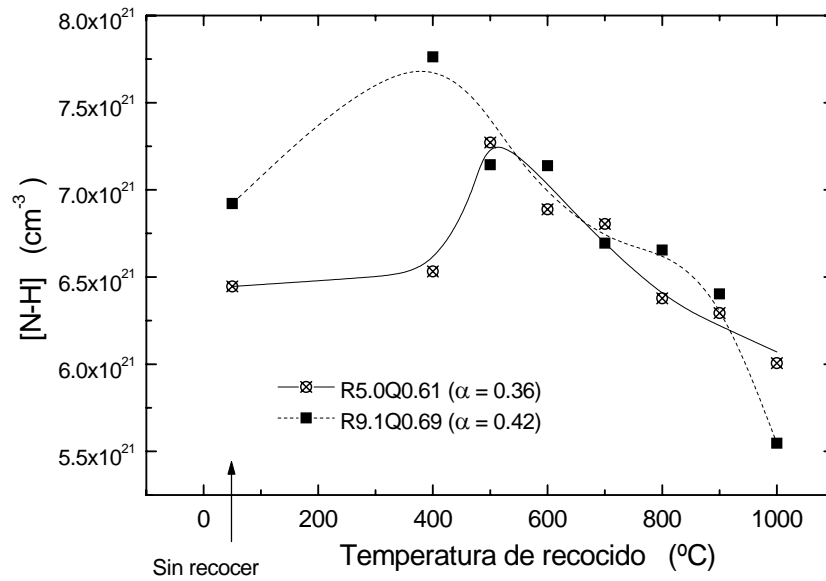


Figura 5.4b. Concentración de enlaces N-H en función de la temperatura de recido para distintas composiciones del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

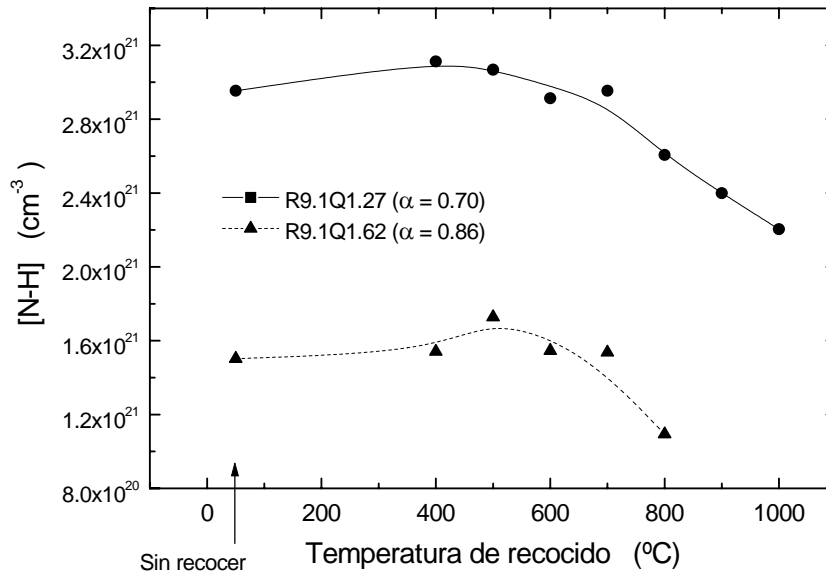


Figura 5.4c. Concentración de enlaces N-H en función de la temperatura de recido para distintas composiciones del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

Las muestras R1.6Q0.53 y R1.6Q0.80 se comportan de forma parecida. En ambas muestras la concentración de enlaces N-H permanece prácticamente constante hasta temperaturas de 700°C – 800 °C, aunque en el primer caso todavía se observa un pequeño aumento de $[N-H]$, y para temperaturas de recocido superiores se observa una disminución de $[N-H]$.

El comportamiento de las muestras depositadas con valores mayores de R (muestras sin una concentración apreciable de enlaces Si-H) se muestra en las figuras 5.4b (composiciones intermedias entre nitruro y óxido; $\alpha = 0.3 - 0.5$) y 5.4c (composiciones cercanas al óxido; $\alpha \geq 0.7$).

En el caso de composiciones intermedias, se observa un aumento bastante significativo de la concentración de enlaces N-H a temperaturas de recocido bajas (400 °C – 500°C). Para temperaturas más altas, $[N-H]$ disminuye con respecto al valor máximo y para temperaturas en torno a 700 °C – 800 °C está por debajo del valor en la muestra sin recocer. Obsérvese que el aumento de $[N-H]$ a 400 °C – 500 °C no se observa en la muestra R1.6Q0.53, que también tiene un contenido intermedio de O ($\alpha = 0.34$).

Para composiciones cercanas al óxido el comportamiento es esencialmente el mismo que en el caso anterior, pero la concentración de enlaces N-H y el aumento observado a temperaturas bajas son menores.

Recordemos que las concentraciones de H detectadas por FTIR corresponden al H ligado en forma de enlaces Si-H y N-H. En el capítulo tercero se encontró que también había H no ligado presente en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. A bajas y medias temperaturas de recocido, este H puede formar nuevos enlaces N-H y Si-H, saturando enlaces colgantes de N y Si, de modo que $[N-H]$ y $[Si-H]$ aumentan. Este aumento, en principio, será mayor cuanto mayor sea el contenido de H no ligado y mayor la cantidad de enlaces no saturados en la muestra sin recocer. A medida que el contenido de O aumenta (α crece) el contenido de H no ligado es menor. Por esta razón el incremento de $[N-H]$ y $[Si-H]$ para temperaturas de recocido bajas es menor para las muestras de composición más cercana al óxido. Por otra parte, las muestras depositadas con valores de R mayores tienen un mayor contenido de N con respecto al contenido de Si. (En el caso de SiN_yH el valor de $y = [N]/[Si]$ depende directamente del parámetro de depósito R , obteniéndose muestras ricas en N para $R > 1.6$).^{8,9} Es de esperar que en estas muestras la cantidad de enlaces colgantes de N sea mayor que en aquellas muestras depositadas con valores más bajos de R . De hecho,

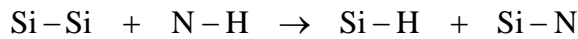
volviendo a los resultados de resonancia paramagnética de electrones del capítulo anterior (figuras 4.15a y 4.15b), en la muestra R5.0Q0.61 se aprecia una señal en torno a $g = 2.025$ que, como ya discutimos anteriormente, puede estar asociada al enlace colgante de N. Esta señal apenas se aprecia en el espectro EPR de la muestra R1.6Q0.53.

Esta mayor concentración de enlaces colgantes de N en las series R5.0 y R9.1 puede explicar el incremento de la concentración de enlaces N-H a 400 °C – 500 °C (figura 5.4b), que no se observa en la muestra R1.6Q0.53.

La disminución de las concentraciones de enlaces Si-H y N-H con respecto a los valores máximos, pero con concentraciones todavía por encima del caso de la muestra sin recocer se deben a la eliminación de una parte del H no ligado, que puede producirse a temperaturas relativamente bajas.

En el caso de la muestra R1.6Q0.21, la máxima concentración de enlaces Si-H se alcanza a 700 °C, mientras que la de enlaces N-H a 500 °C. Este resultado sugiere que la formación de enlaces N-H a partir del H no ligado requiere menos energía o se produce con mayor facilidad que la formación de enlaces Si-H.

Otra posible explicación para el diferente comportamiento de los enlaces N-H y Si-H es que se esté produciendo la reacción de transferencia indicada en la expresión 5.1:



de modo que la concentración de enlaces Si-H aumenta a costa de la de enlaces N-H.

Resulta interesante comparar la pérdida total de H experimentada por las distintas muestras en función de su composición. En la tabla V.1. se muestra la pérdida relativa de H con respecto a la concentración de la muestra sin recocer (ΔH_0) y con respecto a la máxima concentración de H alcanzada (ΔH_{\max}):

$$\Delta H_0 = 100 \times \frac{[H]_{1000} - [H]_0}{[H]_0} \quad [5.5a]$$

$$\Delta H_{\max} = 100 \times \frac{[H]_{1000} - [H]_{\max}}{[H]_{\max}} \quad [5.5b]$$

donde:

$[H]_0$ = Concentración total de H ($[N-H] + [Si-H]$) de la muestra sin recocer.

$[H]_{\max}$ = Concentración total de H máxima alcanzada.

$[H]_{1000}$ = Concentración total de H mínima, que se alcanza después del recocido a mayor temperatura ($T = 1000^\circ\text{C}$).

Muestra	$\alpha = 2x / (2x+3y)$	ΔH_0	ΔH_{\max}
R1.6Q0.21	0.13	35 %	48 %
R1.6Q0.53	0.34	48 %	52 %
R1.6Q0.80	0.53	62 %	62 %
R5.0Q0.61	0.36	7 %	17 %
R9.1Q0.69	0.42	20 %	29 %
R9.1Q1.27	0.70	25 %	29 %

Tabla V.1. Pérdida relativa de H después del recocido a $T = 1000^\circ\text{C}$ con respecto a la concentración de H de la muestra sin recocer (ΔH_0) y con respecto a la máxima concentración de H, alcanzada a temperaturas de recocido bajas (ΔH_{\max}).

Aunque el parámetro ΔH_0 sería el más inmediato para describir la pérdida de H, el parámetro ΔH_{\max} tiene en cuenta, al menos en parte, la presencia del H no ligado que se manifiesta en el aumento de $[\text{Si-H}]$ y $[\text{N-H}]$ a bajas temperaturas. En este sentido, ΔH_{\max} ofrece una información más completa.

De los datos de la tabla V.1 se deduce que la pérdida de H es más significativa en las muestras de la serie R1.6, caracterizadas por la presencia de enlaces Si-H y N-H, que en las series R5.0 y R9.1, en las que solo se detectan enlaces N-H.

Este comportamiento sugiere que la presencia simultánea de enlaces Si-H y N-H favorece la eliminación del H. Este es el mismo resultado observado para nitruro de silicio, en el que la eliminación de H en muestras con enlaces Si-H y N-H se produce como consecuencia de reacciones cooperativas entre ambos tipos de enlaces (expresiones 5.2 y 5.3).^{1,8} Solo a partir de los datos del contenido de H no es posible distinguir si una de estas dos reacciones es predominante sobre la otra. Más adelante, cuando estudiemos la banda de absorción Si-O/Si-N *stretching* discutiremos este tema.

Además, de acuerdo con los resultados de $\text{SiN}_y\text{:H}$, la energía de activación de la eliminación de H en muestras con enlaces Si-H y N-H es menor que en aquellas solo con enlaces N-H, ($E_A = 1.22$ eV para $R = 1.6$ frente a $E_A = 2.00$ eV para $R = 7.5$).⁸

Denisse *et al.*¹¹ encuentran un comportamiento parecido para $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ depositado por PECVD: en muestras con solo enlaces N-H, no se observa eliminación de H hasta temperaturas de recocido superiores a 800 °C, mientras que en aquellas con enlaces Si-H y N-H la pérdida de H se observa a partir de 600 °C y la cantidad de H perdido es mayor.

En nuestro caso, en todas las muestras la pérdida de H se produce a temperaturas de recocido entre 700 °C y 800 °C, sin que se aprecie una diferencia clara entre las muestras con enlaces Si-H y N-H ($R = 1.6$) y las muestras solo con enlaces N-H ($R = 5.0$ y $R = 9.1$). Esta diferencia solo se aprecia con claridad en la cantidad de H perdido, como ya se ha comentado. Debe tenerse en cuenta que en nuestras muestras la concentración de enlaces Si-H es relativamente baja, y desde luego mucho menor que la de enlaces N-H, lo cual puede resultar en que el efecto de las reacciones cooperativas sea menos significativo. En el caso del trabajo de Denisse *et al.* las concentraciones de enlaces Si-H y N-H en las muestras en que aparecen ambos son del mismo orden. También, en el caso del $\text{SiN}_y\text{:H}$ la proporción de enlaces Si-H frente a enlaces N-H ($[\text{Si-H}]/[\text{N-H}]$) es mayor que en el caso de oxinitruros depositados con el mismo valor de R .

Tampoco se descarta la posibilidad de que la reacción 5.4 contribuya a la eliminación de H en las muestras de la serie R1.6.

En el caso de las muestras depositadas con $R = 5.0$ y $R = 9.1$ la eliminación de H tiene lugar únicamente a través de la reacción 5.4.

En definitiva, el efecto del RTA en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ activa el mismo tipo de procesos que en el caso del $\text{SiN}_y\text{:H}$:

- Formación de enlaces Si-H y N-H a partir del H no ligado a bajas temperaturas (400 °C – 500 °C). Posible transferencia de H de enlaces N-H a enlaces Si-H (reacción 5.1).
- Eliminación de H a partir de temperaturas altas (700 °C – 800 °C). En el caso de muestras en las que aparecen tanto enlaces Si-H como N-H se producen reacciones cooperativas (reacciones 5.2 y 5.3) que favorecen la pérdida de H. Este efecto es menos significativo si la concentración relativa de enlaces Si-H frente al contenido total de H es menor.

- En el caso de muestras solo con enlaces N-H, la eliminación de H se debe a la interacción entre dos enlaces N-H para formar una molécula de H_2 (reacción 5.4).

5.3. EFECTO DEL RTA EN EL ESPECTRO DE ABSORCIÓN

Además del contenido de H obtenido a partir del área de las bandas de Si-H y N-H *stretching*, el espectro de absorción ofrece información adicional sobre las propiedades estructurales del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. En el capítulo anterior hemos visto que las posiciones de las bandas Si-H y N-H *stretching* están relacionadas con la electronegatividad de los átomos del entorno del enlace, la posición de la banda Si-O/Si-N *stretching* depende de la composición y la anchura de esta banda está relacionada con el orden estructural de la red. Incluso, el área de la banda Si-O/Si-N *stretching*, para una composición dada, tiene cierta relación con las concentraciones de enlaces Si-O y Si-N, aunque esta relación es menos directa que en el caso de los enlaces Si-H y N-H. En este apartado estudiaremos cómo se modifican estos parámetros ante los tratamientos de RTA para caracterizar con más profundidad su efecto en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

5.3.1. POSICIÓN DE LAS BANDAS Si-H Y N-H

Banda Si-H

En la figura 5.5 se muestra la posición de la banda Si-H en función de la temperatura de recocido para las muestras R1.6Q0.21 y R1.6Q0.53, en las que esta banda se aprecia con claridad.

En ambos casos se observa un desplazamiento del pico a menores frecuencias a medida que la temperatura de recocido aumenta. En el caso de $\text{SiN}_y\text{:H}$ depositado con $R = 1.6$ también se observa este desplazamiento para temperaturas de recocido por encima de 600 °C.

Recordemos que la frecuencia de oscilación del enlace Si-H depende de la electronegatividad de los átomos enlazados al Si. En general, en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ estos átomos pueden ser, por orden de electronegatividad creciente, Si, N y O, de modo que las menores frecuencias corresponden a configuraciones que involucran mayor número de átomos de Si y las frecuencias más altas se obtienen cuando se enlazan al Si átomos de O.¹²

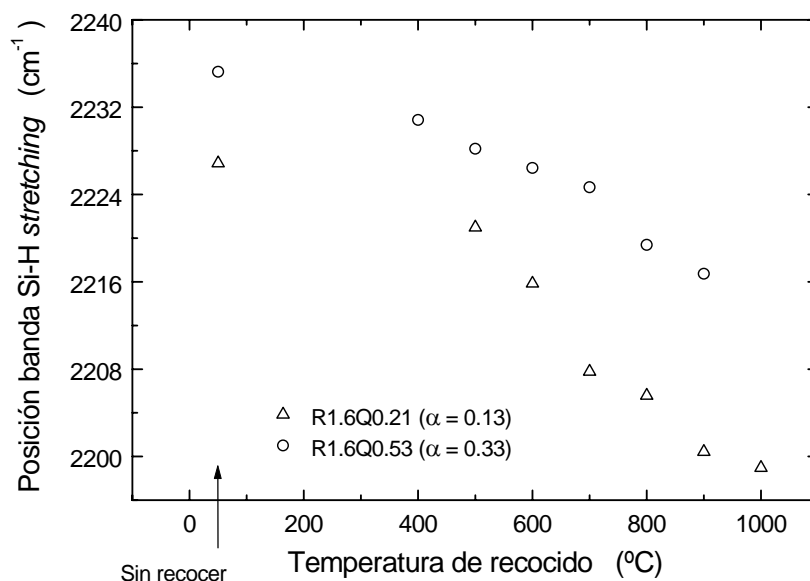


Figura 5.5. Posición de la banda Si-H *stretching* en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición (serie R1.6).

Teniendo en cuenta las posibles reacciones activadas por el RTA en estas muestras (expresiones 5.1, 5.2 y 5.3), además de la formación de enlaces Si-H y N-H a partir del H no ligado, existen distintos mecanismos que pueden explicar el desplazamiento observado.

En primer lugar, consideremos la formación de enlaces Si-H a partir del H no ligado presente en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. En el capítulo 3 se comprobó que el contenido de H total, incluyendo el H no ligado, es proporcional al contenido de N (figura 3.13). Este resultado conduce a la conclusión de que la presencia de H no ligado está relacionada con la presencia de N. Esto implicaría que el H no ligado se encuentra cerca del N en la red. De hecho, en el capítulo anterior, al estudiar cómo la densidad del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ se ve afectada por la incorporación de H, se llegó a la conclusión de que la presencia de enlaces N-H se producía a costa de la sustitución de átomos de Si por átomos de H, dando lugar a espacios vacíos donde puede quedar atrapado H no ligado.

Debido a la proximidad del H no ligado al N, la formación de enlaces Si-H asociada al H no ligado resultaría en una preferencia de entornos químicos del Si más ricos en N que en O, lo cual daría lugar a un desplazamiento de la banda Si-H a menores frecuencias.

Otro posible mecanismo está relacionado con la reacción de transferencia de H (expresión 5.1). En esta reacción se rompe un enlace N-H para formar un enlace Si-H. Evidentemente, el átomo de Si involucrado en el enlace Si-H está muy próximo en la red al átomo de N. Como vimos en el capítulo anterior, para valores bajos del parámetro R se observa separación de fases (óxido y nitruro) en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Para $R = 1.6$ la separación de fases desaparece casi totalmente, pero la forma de la banda Si-O/Si-N *stretching* (figura 4.1d) y los espectros de EPR (figura 4.15a) sugieren que todavía puede existir una cierta separación de fases, aunque la mayoría de la red se estructure de acuerdo con el modelo de enlace aleatorio. Debido a esta cierta separación de fases entre nitruro y óxido, la probabilidad de encontrar átomos de N en torno a un átomo de Si cercano a un átomo de N es mayor que la de encontrar átomos de O. Así, de forma similar al caso anterior, la reacción 5.1 favorece la formación de enlaces Si-H con entornos químicos del Si relativamente ricos en N y la posición de la banda se desplaza a valores menores.

Por último, consideremos la reacción 5.2. En esta reacción se forma un enlace Si-Si a costa de romper un enlace Si-N.⁸ Si existe un enlace Si-H asociado al átomo de Si inicialmente enlazado al N, en el entorno químico del Si se ha sustituido un átomo de N por uno de Si, de modo que la frecuencia de oscilación se desplaza a menores números de onda. Este mecanismo parece ser el más significativo en el caso del $\text{SiN}_y\text{:H}$ depositado con $R = 1.6$, en el que también se observa un desplazamiento de la banda Si-H a menores frecuencias a partir de la temperatura en que se elimina el N; es decir, cuando la reacción 5.2 empieza a tener lugar.⁸

Es difícil establecer hasta qué punto estos mecanismos son responsables del desplazamiento observado. Desde un punto de vista cualitativo, cualquiera de ellos puede contribuir, pero no es posible determinar cuantitativamente el desplazamiento asociado a cada uno de ellos. También es posible que se estén produciendo relajaciones térmicas en la red que influyan en la frecuencia de las bandas.

Banda N-H

En las figuras 5.6a y 5.6b se muestra la posición de la banda N-H *stretching* en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición.

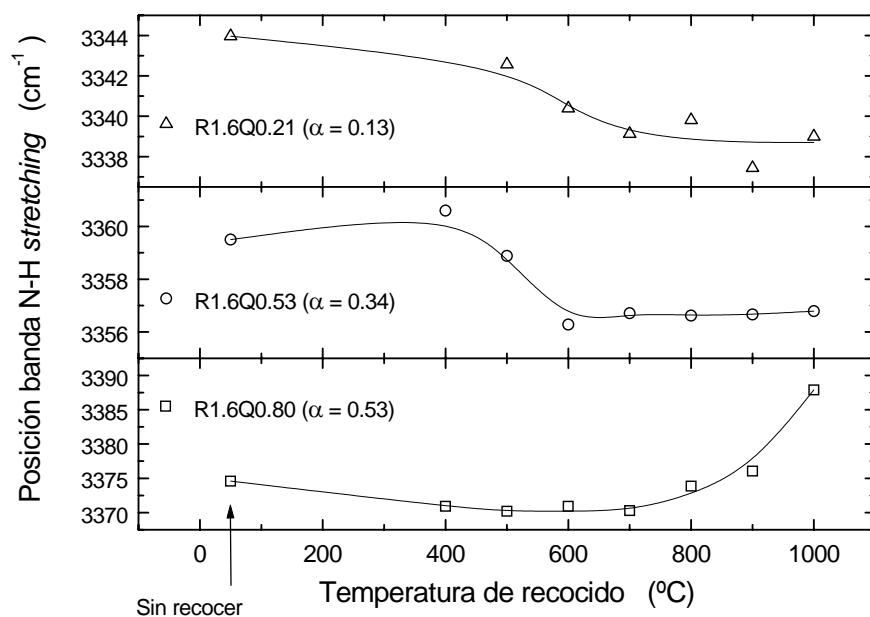


Figura 5.6a. Posición de la banda N-H *stretching* en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición (serie R1.6).

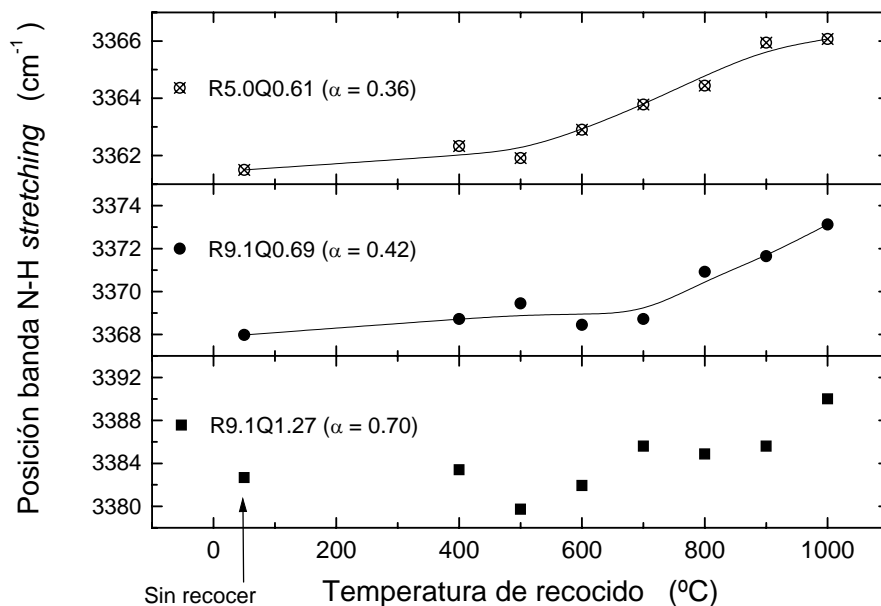


Figura 5.6b. Posición de la banda N-H *stretching* en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición (series R5.0 y R9.1).

En las muestras R1.6Q0.21 y R1.6Q0.53, que son las que presentan una concentración de enlaces Si-H importante, parece apreciarse una tendencia a que la posición de la banda se desplace a menores números de onda entre 400 °C y 600 °C, permaneciendo constante a temperaturas superiores. No obstante, la magnitud de este desplazamiento es muy pequeña; entre 3 y 5 cm^{-1} .

Es difícil determinar con exactitud la incertidumbre asociada a las medidas FTIR. En primer lugar influyen la resolución utilizada y el número de barridos realizados. Además, se lleva a cabo un proceso de corrección de línea base. En el análisis de cada muestra se tuvo mucho cuidado de que la línea base fuera prácticamente la misma para el espectro correspondiente a cada temperatura de recocido, tomando si era posible los mismos puntos como referencia para la corrección y conservando aproximadamente la forma de la línea. (El programa utilizado calcula automáticamente la línea a partir de los puntos de referencia indicados). Así, los posibles errores asociados al proceso de corrección de línea base serán esencialmente de tipo sistemático. En cuanto al error asociado directamente a la medida, podemos considerar en primera aproximación el espaciado de los puntos del archivo obtenido. Este error es de 4 cm^{-1} , que es del mismo orden que el desplazamiento observado (3 – 5 cm^{-1}), por lo que no se puede concluir que este desplazamiento sea realmente significativo.

En el caso de las demás muestras, en las que la concentración de enlaces Si-H es indetectable (series R5.0 y R9.1) o muy pequeña (muestra R5.0Q0.80), el comportamiento es distinto. En general, la posición del pico se mantiene más o menos constante a temperaturas bajas de recocido y aumenta a partir de aproximadamente 700°C - 800 °C (rango en el que comienza a observarse la disminución de enlaces N-H). En el caso de la muestra R1.6Q0.80, a bajas temperaturas hay una muy ligera disminución y en la muestra R9.1Q1.27 la tendencia es menos clara. Nuevamente los desplazamientos son pequeños, ligeramente mayores que en el caso anterior (5 -7 cm^{-1} , llegando a 13 cm^{-1} para la muestra R1.6Q0.80). En el caso del $\text{SiN}_y\text{:H}$ no se observa ningún desplazamiento de la banda N-H con la temperatura de recocido para las muestras con enlaces Si-H y N-H ($R = 1.6$) y para las muestras solo con enlaces N-H se observa un desplazamiento de aproximadamente 15 - 20 cm^{-1} hacia mayores números de onda para temperaturas altas, coincidiendo con la ruptura de enlaces N-H (reacción 5.4).

La explicación de este desplazamiento no es clara, aunque parece estar relacionado

con la eliminación de H a través de la reacción 5.4. Por alguna razón, este desplazamiento solo se produce en muestras muy ricas en N o en muestras en las que la concentración de enlaces Si-H es despreciable.

5.3.2. BANDA Si-O/Si-N *STRETCHING*

Anchura de la banda

Como vimos en el capítulo 4, la anchura (*FWHM*) de la banda de absorción Si-O/Si-N *stretching* ofrece información sobre el orden estructural del material, ya que aumenta al aumentar la variedad de entornos químicos (y por tanto el desorden), ya sea este aumento debido a cambios en la composición o, para una misma composición, porque aumenta la dispersión de ángulos de enlace.

En consecuencia, el estudio de este parámetro es de gran interés desde el punto de vista del efecto del RTA, ya que nos permite detectar relajaciones térmicas de la red que conduzcan a una mejora del orden estructural (la anchura de la banda disminuirá) o, en el caso contrario, detectaremos la degradación de la red.

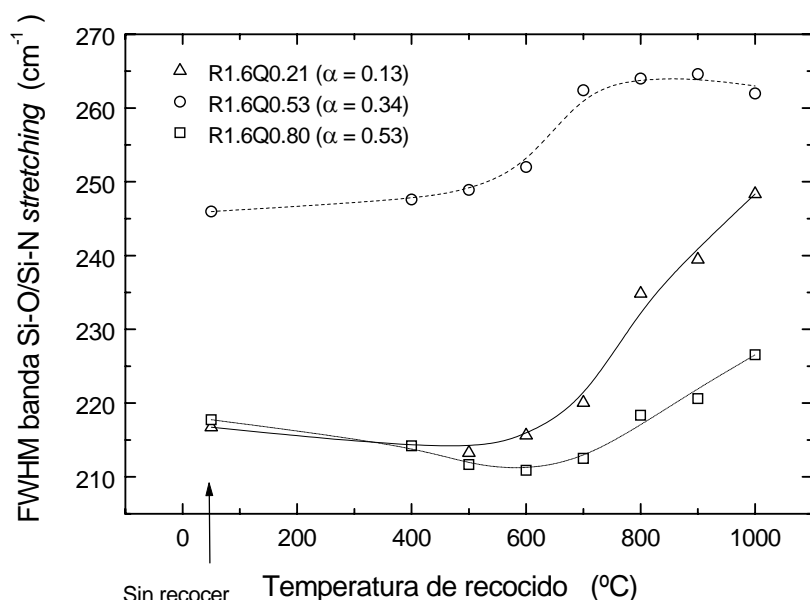


Figura 5.7a. Anchura a mitad de altura (*FWHM*) de la banda Si-O/Si-N *stretching* en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición (serie R1.6).

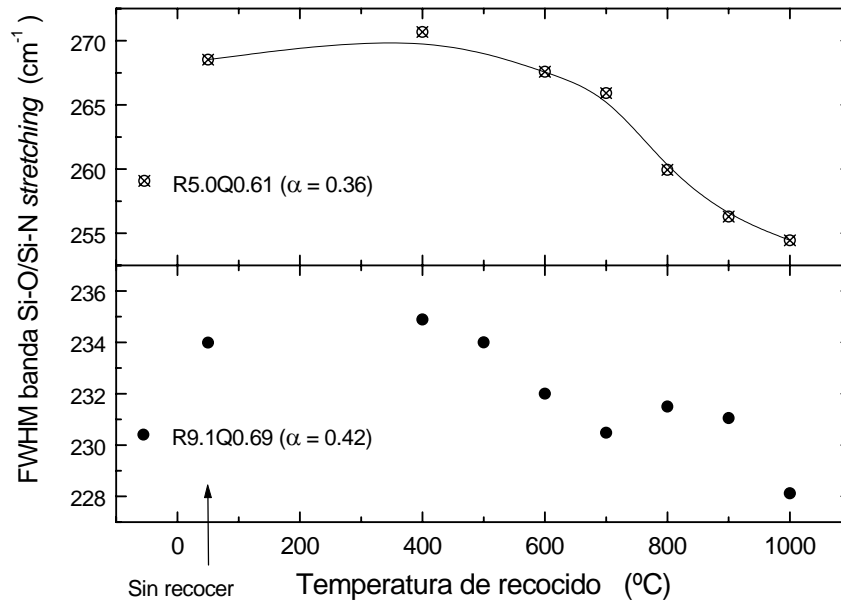


Figura 5.7b. Anchura a mitad de altura ($FWHM$) de la banda Si-O/Si-N *stretching* en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición (series R5.0 y R9.1; composición intermedia).

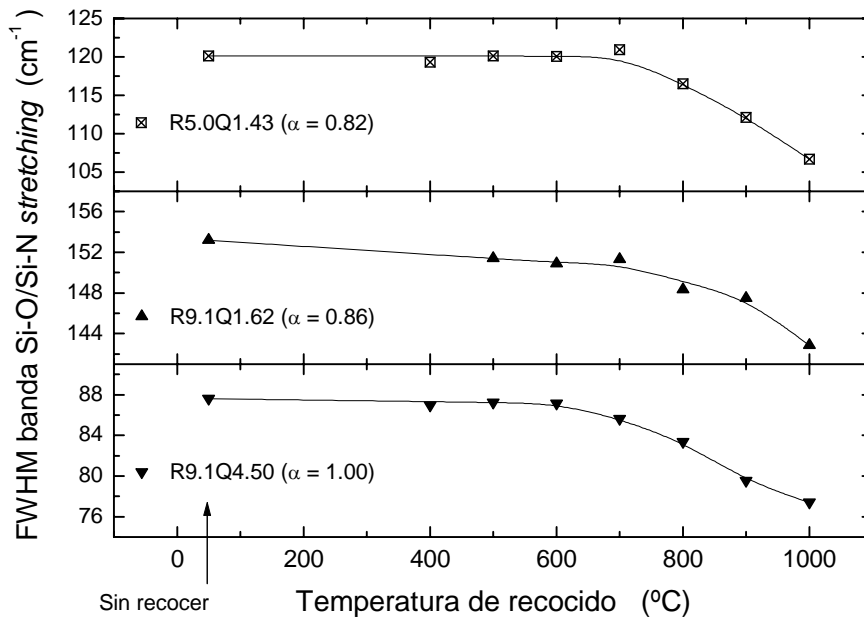


Figura 5.7c. Anchura a mitad de altura ($FWHM$) de la banda Si-O/Si-N *stretching* en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición (series R5.0 y R9.1; composición cercana al óxido).

En las figuras 5.7a, 5.7b y 5.7c se muestra la anchura de la banda Si-O/Si-N *stretching* en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición.

En el caso de las muestras de la serie R1.6 (figura 5.7a), la anchura de la banda permanece aproximadamente constante, incluso disminuye ligeramente en el caso de la muestra R1.6Q0.80, hasta temperaturas en torno a 600 °C – 700 °C. Para temperaturas de recocido superiores, coincidiendo aproximadamente con la eliminación de H, la anchura aumenta.

Para las demás muestras el comportamiento es completamente distinto; la anchura permanece constante hasta aproximadamente 600 °C – 700 °C y al aumentar la temperatura, la anchura disminuye. En el caso de la muestra R9.1Q0.69 la tendencia no es tan clara como en las otras muestras.

El comportamiento observado para SiN_y:H depositado con $R = 1.6$ es el mismo que se representa en la figura 5.7a.⁸ La pequeña disminución de la anchura a temperaturas de recocido bajas se atribuye a la relajación térmica de la red y ordenamiento asociado a la formación de enlaces N-H y Si-H a partir del H no ligado. Por el contrario, cuando la temperatura de recocido aumenta y se libera H y posiblemente también N, el orden estructural se ve degradado con el consiguiente aumento de la anchura de la banda Si-O/Si-N *stretching*.

Para muestras de SiN_y:H depositado con valores altos de R ($R = 7.5$), también se observa una disminución de la anchura de la banda, aunque mucho más acusada que en el caso de $R = 1.6$, de forma parecida a como se aprecia en las figuras 5.7b y 5.7c.⁸ Sin embargo, a partir de 900 °C, cuando se produce la eliminación de H en el SiN_y:H, también se produce una degradación del orden estructural que se manifiesta en el aumento de la anchura. Este aumento no se observa en ninguna de las muestras de SiO_xN_yH_z estudiadas en este trabajo.

Consideremos en primer lugar el caso de la muestra R9.1Q4.5 ($\alpha = 1$). La composición de esta muestra, sin recocer, es óxido puro (SiO_{2.0}), sin que presente una concentración apreciable de N o H. En esta muestra, el único efecto del RTA, al no producirse eliminación de H, es una relajación térmica que implica la disminución de la tensión mecánica de la muestra y la mejora del orden estructural, como muestra la disminución de la anchura de la banda Si-O *stretching*. Más adelante veremos que esta relajación térmica se refleja también en el comportamiento de la posición de la banda y del

parámetro R_{IR} (relación hombro/pico de la banda Si-O *stretching*; ecuación 2.20).

Para el caso del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ es de esperar que se produzcan los procesos observados en el $\text{SiN}_y\text{:H}$ (degradación del orden como consecuencia de la eliminación de H, que predomina sobre la relajación térmica) y en el SiO_2 (disminución de la tensión mecánica y reordenamiento estructural asociados al proceso de relajación térmica).

En el caso de las muestras de composición cercana al óxido ($\alpha > 0.8$), en las que el contenido de H es muy pequeño o despreciable, predomina el efecto de relajación térmica y reducción de la tensión mecánica, y el comportamiento de la anchura de la banda Si-O/Si-N es el mismo que en el caso del óxido, disminuyendo al aumentar la temperatura de recocido.

Para muestras de composición intermedia se observan comportamientos distintos en función del valor de R , como ya hemos comentado anteriormente. La conclusión que parece más clara es que en las muestras depositadas con $R = 1.6$, en las que la eliminación de H es más significativa (tabla V.1), la degradación de la red al eliminarse el H predomina sobre el ordenamiento asociado a la relajación térmica y la anchura aumenta. En el caso de las muestras depositadas con valores más altos de R ocurre lo contrario; predomina la relajación térmica y la anchura disminuye.

Posición de la banda Si-O/Si-N *stretching*

En el capítulo 3 vimos que la posición de la banda Si-O/Si-N *stretching* está directamente relacionada con la composición del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. En principio, este parámetro puede ser útil para detectar modificaciones en la composición asociadas al RTA. Sin embargo, debe tenerse en cuenta también que la posición de la banda se ve afectada por otros factores como la tensión mecánica de la película, el espesor, e incluso el contenido de H.

En las figuras 5.8a, 5.8b y 5.8c se representa la posición de la banda Si-O/Si-N *stretching* en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición.

Se observan comportamientos diferentes dependiendo de la composición y del parámetro de depósito R .

En las muestras de la serie R1.6 (figura 5.8a) no hay cambios muy significativos en la posición de la banda Si-O/Si-N *stretching*. Únicamente en la muestra R1.6Q0.53 parece apreciarse un desplazamiento a mayores frecuencias para temperaturas de recocido altas

($T > 700\text{ }^{\circ}\text{C}$), aunque la magnitud del desplazamiento es pequeña ($\Delta\nu_{SiON} \approx 5\text{ cm}^{-1}$), comparable con la incertidumbre de la medida. (En la determinación de la anchura de las bandas el error se estima en 5 cm^{-1}).

En el caso de las muestras depositadas con $R = 5.0$ y $R = 9.1$ y composición intermedia (figura 5.8b), se aprecia un pequeño desplazamiento a menores números de onda para temperaturas de recocido elevadas. Igual que en el caso anterior, este desplazamiento es muy pequeño ($3 - 5\text{ cm}^{-1}$).

Por último, las muestras de composición cercana al óxido (figura 5.8c) presentan todas el mismo comportamiento: la posición de la banda Si-O/Si-N *stretching* no se modifica hasta temperaturas de recocido de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a partir de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa un claro desplazamiento a mayores frecuencias.

Comenzaremos discutiendo el comportamiento del óxido (muestra R9.1Q4.50). Un resultado conocido para SiO_x es que la posición del pico Si-O *stretching* está relacionada con la composición, de tal forma que la frecuencia de oscilación del enlace Si-O (ν_{SiO}) disminuye para óxidos ricos en silicio ($x = [\text{O}]/[\text{Si}] < 2$).¹³

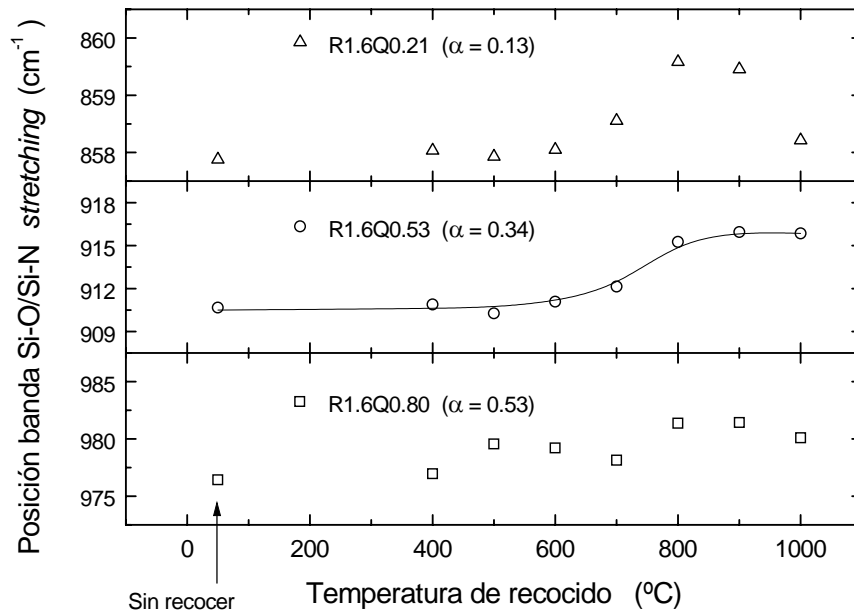


Figura 5.8a. Posición de la banda Si-O/Si-N *stretching* en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición (serie R1.6).

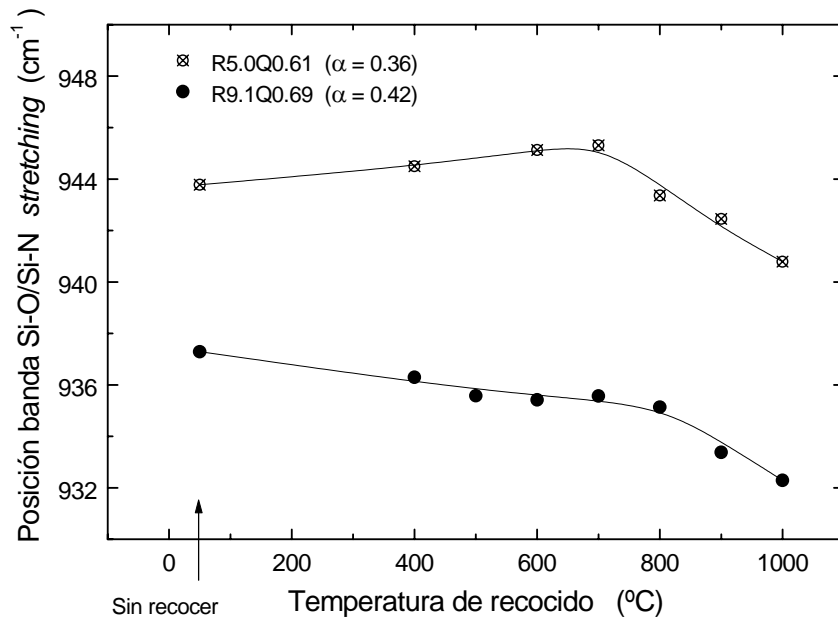


Figura 5.8b. Posición de la banda Si-O/Si-N *stretching* en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición (series R5.0 y R9.1; composiciones intermedias entre nitruro y óxido).

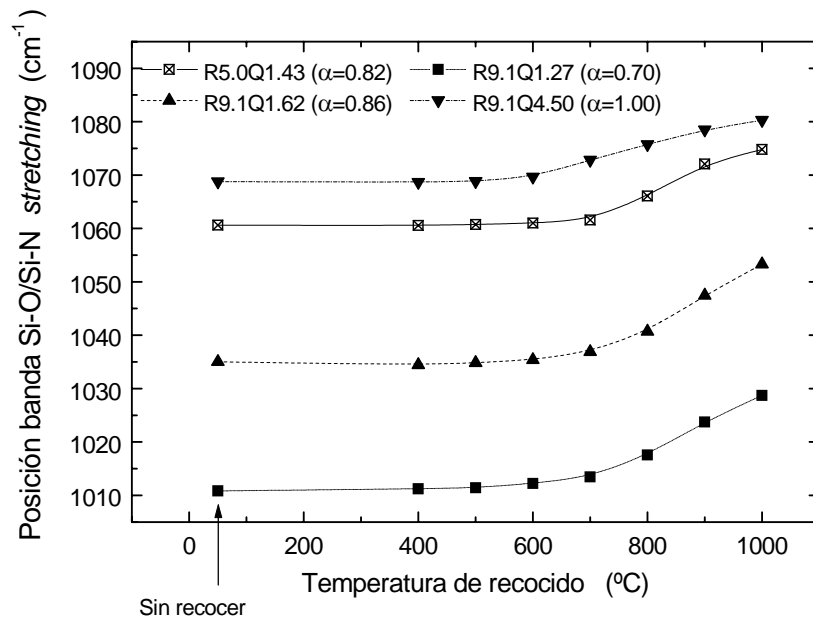


Figura 5.8c. Posición de la banda Si-O/Si-N *stretching* en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición (series R5.0 y R9.1; composiciones cercanas

al óxido).

Por otra parte, ν_{SiO} también está relacionada con el ángulo que forman los dos enlaces Si-O de un átomo de O. De acuerdo con el modelo de fuerza central, esta frecuencia viene dada por:²

$$\nu_{SiO} = \nu_0 \sin \theta \quad [5.6]$$

donde ν_{SiO} es la frecuencia (número de onda) de la banda Si-O *stretching*, 2θ es el ángulo entre enlaces Si-O-Si y ν_0 es una constante de proporcionalidad cuyo valor, determinado empíricamente, es de $\nu_0 = 1134 \text{ cm}^{-1}$, suponiendo que el SiO₂ térmico (obtenido a 1150 °C) tiene un ángulo $2\theta = 144^\circ$, con una frecuencia $\nu_{SiO} = 1078.5 \text{ cm}^{-1}$.²

El ángulo de enlace θ también determina la distancia (d_{Si-Si}) entre los dos átomos de Si enlazados a un mismo átomo de O:

$$d_{Si-Si} = 2r_0 \sin \theta \quad [5.8]$$

siendo r_0 la longitud del enlace Si-O.

Fitch *et al.*² han encontrado que la distancia d_{Si-Si} (y por tanto el ángulo θ y la frecuencia ν_{SiO}) está relacionada con la tensión mecánica de la película, de tal forma que al disminuir la tensión, la red se relaja y d_{Si-Si} , θ y ν_{SiO} aumentan.

En nuestro caso, el desplazamiento de la banda Si-O *stretching* observado en la figura 5.8c no puede ser debido a modificaciones de la composición, ya que la muestra sin recocer tiene ya la composición estequiométrica SiO_{2.0} y el parámetro $x = [O]/[Si]$ no puede aumentar. El efecto del RTA es, por lo tanto, una relajación térmica de la red, con una disminución de la tensión mecánica y con el consiguiente aumento de la frecuencia de oscilación ν_{SiO} .

Esta relajación térmica, como vimos anteriormente, también se refleja en una disminución de la anchura de la banda (aumento del orden estructural) y en el parámetro R_{IR} .

Este parámetro (R_{IR}) se introdujo en el capítulo 2 (figura 2.16 y ecuación 2.20) y corresponde al cociente de la altura del hombro de alta frecuencia de la banda Si-O *stretching* (oscilación en desfase) entre la altura del máximo (oscilación en fase):

$$R_{IR} = \frac{h_x}{h_y}$$

El parámetro R_{IR} se utiliza para caracterizar la calidad del óxido de silicio. En general, un valor más alto de este parámetro corresponde a óxidos que se desvían de la composición estequiométrica ($x = [\text{O}]/[\text{Si}] < 2$), aumentando R_{IR} cuanto mayor es la desviación.^{13,14}

En la figura 5.9 se representa R_{IR} en función de la temperatura de recocido para la muestra de composición $\text{SiO}_{2.0}$ (muestra R9.1Q4.50).

Se observa una disminución de R_{IR} , especialmente a partir de 700 °C, coincidiendo con la disminución de la anchura de la banda y el aumento de la frecuencia de oscilación. Este comportamiento representa una nueva evidencia de la relajación térmica inducida por el RTA.

Este mismo proceso de relajación térmica (aumento de ν_{SiO} , acompañado de la disminución de la anchura de la banda) lo han encontrado otros autores para óxido de silicio depositado mediante PECVD,² óxido obtenido por pulverización catódica³ y óxido de silicio con incorporación de N, obtenido por ECR.¹⁵

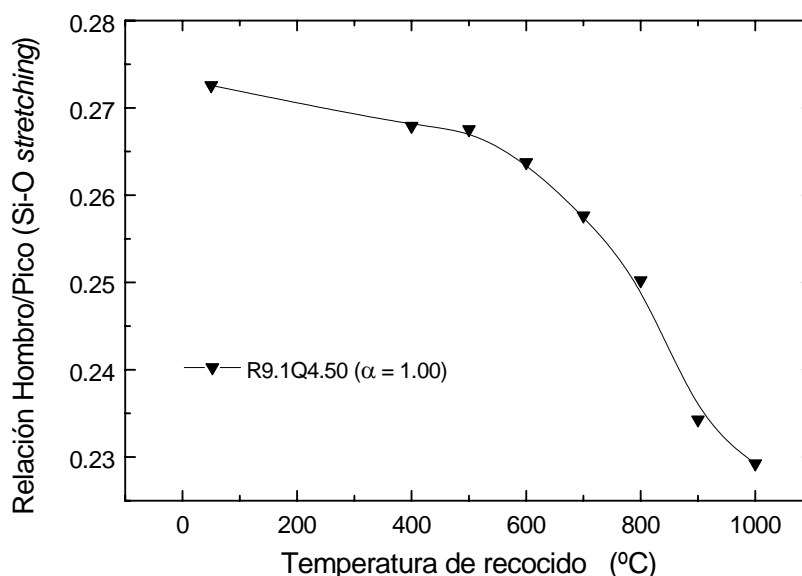


Figura 5.9. Relación hombro/pico ($R_{IR} = h_x/h_y$) en función de la temperatura de recocido para la muestra R9.1Q4.50 (óxido de silicio $\text{SiO}_{2.0}$).

Una vez explicado el comportamiento del óxido, resulta más fácil la discusión relativa al oxinitruro. Para las muestras de composición cercana al óxido (figura 5.8c), la banda Si-O/Si-N *stretching* se debe principalmente a la contribución de los enlaces Si-O. El mecanismo responsable del aumento de la frecuencia es el mismo que acabamos de explicar para el óxido: relajación térmica con disminución de la tensión mecánica y aumento del ángulo de enlace Si-O-Si y la frecuencia de la oscilación Si-O *stretching*.

El caso del nitrato de silicio y el oxinitruro de composición intermedia es más complicado ya que existen distintos mecanismos que debemos considerar.

En primer lugar, como ya se explicó en el capítulo 3, para $\text{SiN}_y\text{:H}$ y $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ de composición cercana al nitrato, la presencia de enlaces N-H resulta en un desplazamiento de la banda Si-N (o, en general, Si-O/Si-N) *stretching* hacia mayores números de onda, en comparación con muestras de composición estequiométrica, en la que el N sólo forma enlaces Si-N. Este desplazamiento se debe a la diferencia de electronegatividad entre el H y el Si, que resulta en una disminución de la distancia del enlace Si-N (y por tanto en un aumento de la frecuencia) en una configuración tipo HN-Si, con respecto a una configuración SiN-Si.^{16,17}

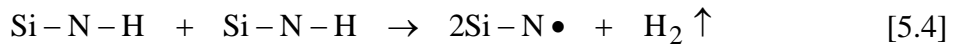
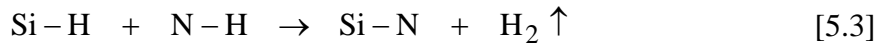
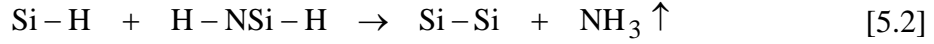
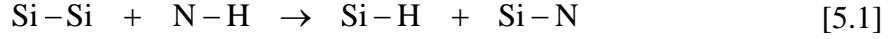
En el caso de los enlaces Si-H ocurre justamente lo contrario; para configuraciones HSi-N la distancia del enlace Si-N aumenta y la frecuencia de oscilación disminuye.¹⁷

Por otra parte, la frecuencia de oscilación característica para tetraedros tipo $\text{SiSi}_j\text{N}_{4-j}$ es menor para valores más altos del índice j .¹⁸ En otras palabras, la presencia de enlaces Si-Si resulta también en una disminución de la frecuencia de la banda Si-N *stretching*. El efecto de la presencia de enlaces Si-Si es el mismo para el caso de la oscilación Si-O² y, por lo tanto, para la banda Si-O/Si-N *stretching* del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$.

Finalmente, debemos tener en cuenta también que en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ la posición de la banda Si-O/Si-N *stretching* (parámetro ν_{SiON}) está directamente relacionada con la composición, como vimos en el capítulo 3. En concreto, ν_{SiON} depende de la concentración relativa de enlaces Si-O y Si-N, de modo que si la concentración de enlaces Si-N aumenta, ν_{SiON} disminuye y si $[\text{Si-N}]$ disminuye, ν_{SiON} aumenta. Además, las modificaciones de ν_{SiON} serán más significativas para composiciones con concentraciones parecidas de enlaces Si-O y Si-N; es decir, para concentraciones intermedias.

Las modificaciones en la posición de la banda Si-O/Si-N *stretching* para el nitrato y

el oxinitruro de composición intermedia estarán determinadas por la formación y ruptura de enlaces Si-H, Si-Si, Si-N y N-H que tienen lugar en las reacciones inducidas por el RTA (reacciones 5.1 – 5.4):



Estas son las reacciones que tienen lugar en el nitrato de silicio y no involucran átomos de oxígeno. Como hemos visto, aparte del proceso de relajación térmica, el efecto del RTA se manifiesta en el contenido de H. Puesto que no se observan enlaces O-H, las reacciones involucrarán enlaces Si-H y N-H, pero el O no participará. Además, como se estudió en el capítulo tercero, el contenido de H está relacionado con la presencia de N (recordemos que existe una relación prácticamente proporcional entre las concentraciones de estos dos elementos), lo cual apoya la conclusión de que el O no participa de forma directa en las reacciones inducidas por el RTA. Por supuesto, el entorno químico de los átomos de Si puede incluir átomos de O. No obstante, cuanto mayor es el contenido de O, menor es el contenido de H y el efecto de las reacciones 5.1 – 5.4 es menor.

Además de estas reacciones, el mecanismo de relajación observado para el óxido también puede tener cierta influencia.

En el caso de las muestras R5.0Q0.61 y R9.1Q0.69, que no presentan enlaces Si-H, la única reacción que tiene lugar es la reacción de eliminación de H 5.4. En esta reacción se rompen enlaces N-H lo cual, según lo explicado, podría justificar el desplazamiento de la banda Si-O/Si-N *stretching* a menores frecuencias observado a temperaturas de recocido altas (figura 5.8b). No obstante, obsérvese que los enlaces N-H rotos no son sustituidos por enlaces Si-N, sino que quedan enlaces colgantes de N, de modo que el mecanismo no es exactamente el descrito anteriormente. No obstante, teniendo en cuenta la pequeña magnitud del desplazamiento observado ($3 - 5 \text{ cm}^{-1}$), este efecto no es de mucha importancia.

El caso de las muestras de la serie R1.6 es más complejo. A bajas y medias

temperaturas de recocido (como mucho hasta 700 °C), se produce la reacción de transferencia de H 5.1. El efecto de esta reacción en la posición de la banda Si-N *stretching* no es claro. La ruptura de enlaces Si-Si favorecería desplazamientos a mayores frecuencias, pero la sustitución de enlaces N-H por enlaces Si-N tendría el efecto contrario. De hecho, en este rango de temperaturas no se observa ninguna modificación en la posición de la banda (figura 5.8a).

Las reacciones 5.2 y 5.3 corresponden a la eliminación de H (y también de N en el caso de la reacción 5.2). Si el efecto de estas reacciones en la posición de la banda estuviera relacionado con la influencia de los diferentes posibles entornos químicos de los enlaces Si-N (HSi-N y SiSi-N frente a NSi-N, y HN-Si frente a SiN-Si), el efecto sería más notable en la muestra de composición más cercana al nitruro (muestra R1.6Q0.21) ya que es la muestra que presenta una mayor concentración de enlaces Si-H y N-H. Sin embargo, el efecto se aprecia con cierta claridad únicamente en la muestra R1.6Q0.53. Este resultado sugiere que el efecto de las reacciones 5.2 y 5.3 está relacionado principalmente con una modificación en la concentración relativa de enlaces Si-O y Si-N, ya que este efecto es más notable en muestras de composición intermedia. Puesto que el desplazamiento de la banda Si-O/Si-N *stretching* se produce hacia mayores frecuencias, se sugiere que la reacción 5.2, en la que se eliminan enlaces Si-N predomina sobre la reacción 5.3, en la que se forman enlaces Si-N. No obstante, el desplazamiento observado es muy pequeño como para alcanzar conclusiones definitivas. Por otra parte, la reacción 5.2 implica la eliminación de N. Esta eliminación, de acuerdo con los resultados de composición, no puede ser muy significativa, ya que no se observan cambios importantes en el parámetro α .

En la muestra R1.6Q0.80, a pesar de que su composición es prácticamente la intermedia entre nitruro y óxido ($\alpha = 0.53$), no se aprecia ningún desplazamiento significativo. Esto puede ser debido a que en esta muestra la concentración de enlaces Si-H es muy pequeña y el efecto de las reacciones 5.2 y 5.3 es menor.

Área de la banda Si-O/Si-N *stretching*

En principio, para una composición determinada, el área de la banda Si-O/Si-N *stretching* será mayor cuanto mayor sea la concentración de enlaces Si-O y Si-N. Esta relación, sin embargo, no es tan directa como en el caso de las bandas Si-H y N-H, que pueden utilizarse para determinar el contenido de H. En el caso del nitruro de silicio, es

posible descomponer la banda Si-N *stretching* en cuatro componentes, mientras que en el óxido, la banda Si-O tiene dos componentes.¹⁹ Para el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, el modelo más sencillo que describe adecuadamente el espectro de absorción observado requiere considerar los cinco posibles tetraedros $\text{SiO}_j\text{N}_{4-j}$, cuyas funciones dieléctricas se combinan mediante la teoría del medio efectivo.²⁰ Por otra parte, modificaciones en la anchura de la banda como consecuencia de que el orden estructural aumente o disminuya, pueden influir también en el área total.

En cualquier caso, el estudio del área de la banda puede proporcionar información cualitativa, aunque quizá algo limitada, con respecto a la posible formación o ruptura de enlaces Si-N y Si-O como consecuencia del RTA.

En las figuras 5.10a, 5.10b y 5.10c se representa el área de la banda Si-O/Si-N *stretching* dividida por el espesor de la muestra, en función de la temperatura de recocido, para distintas composiciones.

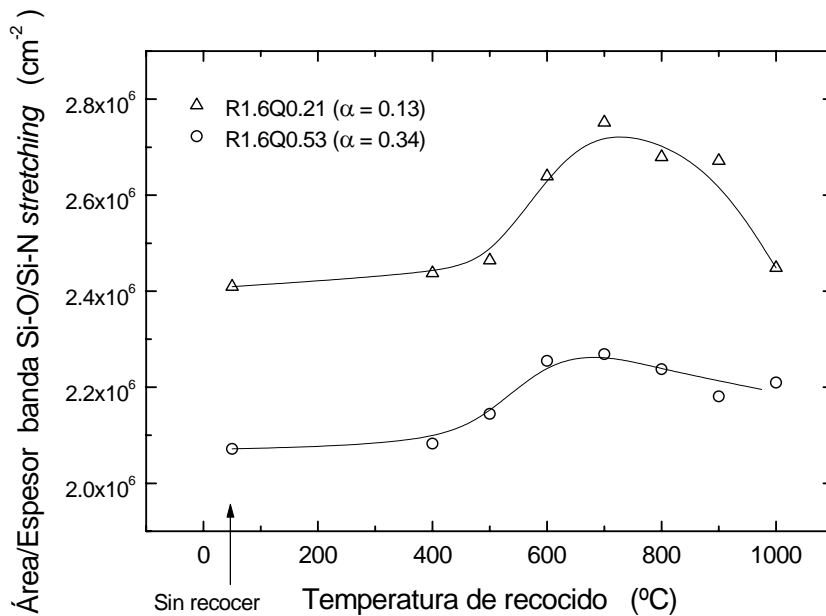


Figura 5.10a. Área de la banda Si-O/Si-N *stretching* dividida entre el espesor de la muestra, en

función de la temperatura de recocido, para distintas composiciones (serie R1.6).

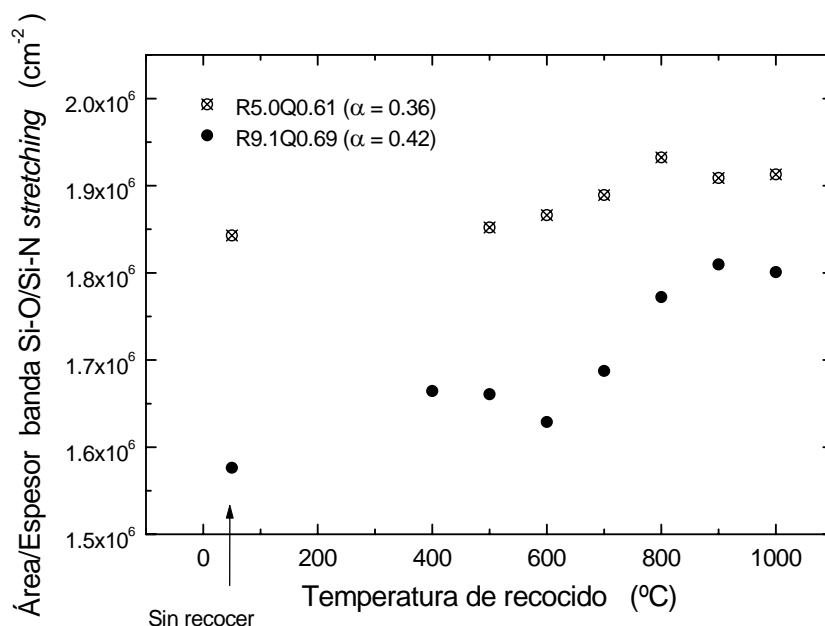


Figura 5.10b. Área de la banda Si-O/Si-N stretching dividida entre el espesor de la muestra, en función de la temperatura de recocido, para distintas composiciones (series R5.0 y R9.1; composición intermedia).

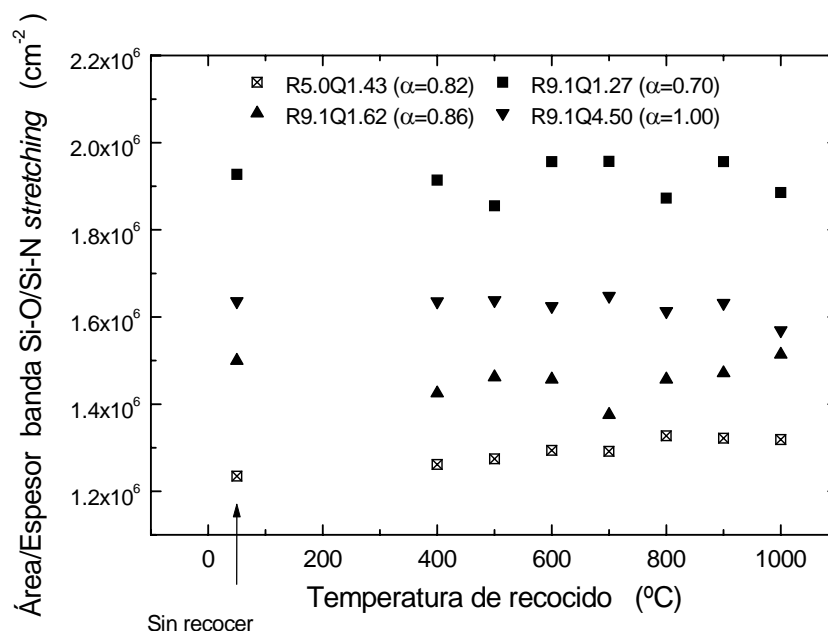


Figura 5.10c. Área de la banda Si-O/Si-N stretching dividida entre el espesor de la muestra, en función de la temperatura de recocido, para distintas composiciones (series R5.0 y

R9.1; composición cercana al óxido).

En las muestras de la serie R1.6 (figura 5.10a) se observa el mismo comportamiento que para $\text{SiN}_y\text{:H}$ depositado con $R = 1.6$. Para temperaturas por encima de 500 °C el área aumenta, hasta alcanzar un máximo en 700 °C, y para temperaturas más altas disminuye con respecto al valor máximo.⁸ Este comportamiento es perfectamente coherente con las reacciones activadas por el RTA. En el rango de temperaturas medias (hasta 700 °C) se produce la reacción de transferencia 5.1, en la que se forman enlaces Si-N, con el consiguiente aumento de la banda de absorción. Para temperaturas altas, se produce la eliminación de H y N (reacción 5.2), en la que se rompen enlaces Si-N.

En la muestra R1.6Q0.53 las variaciones (aumento y disminución) del área son más suaves que en la muestra R1.6Q0.21, lo cual es razonable ya que en esta muestra la concentración de enlaces Si-H es menor y por lo tanto, las reacciones 5.1 y 5.2 que requieren la presencia de enlaces Si-H son menos significativas.

De acuerdo con los resultados de la figura 5.10a, se concluye que la reacción 5.2 predomina sobre la reacción 5.3, en la que se formarían enlaces Si-N. Por otra parte, el comportamiento de la anchura de la banda (figura 5.7a), que aumenta al aumentar la temperatura de recocido, es consistente con esta conclusión, ya que la ruptura de enlaces asociada a la reacción 5.2 implica una clara degradación del orden estructural, mientras que en el caso de la reacción 5.3, la formación de enlaces Si-N significaría un cierto reordenamiento. Los resultados de la posición de la banda (figura 5.8a), aunque menos claros, también apoyan esta conclusión. Además, en el caso del $\text{SiN}_y\text{:H}$ depositado en el mismo equipo y en las mismas condiciones (presión, temperatura, potencia), este es también el comportamiento observado.⁸

En las muestras de las series R5.0 y R9.1, en las que no se produce ninguna reacción que involucre formación o ruptura de enlaces Si-N o Si-O, no se producen modificaciones en el área de la banda Si-O/Si-N *stretching*. Únicamente la muestra R9.1Q0.69 se desvía de este comportamiento, con un ligero aumento del área a medida que la temperatura de recocido aumenta. Las razones de este aumento no son claras, aunque no parece posible que esté relacionado con la formación de enlaces Si-N.

5.4. EFECTO DEL RTA EN EL ÍNDICE DE REFRACCIÓN

En el capítulo anterior vimos que el índice de refracción del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ depende de su composición y de su densidad. A su vez, la densidad está relacionada con el contenido de H.

Hemos visto también que uno de los efectos más importantes del RTA es la eliminación de H del material acompañada, en el caso de la serie R1.6, de una cierta pérdida de N; esta última no lo bastante importante como para producir cambios significativos en la composición.

Estos efectos pueden producir modificaciones en la densidad que se reflejarán en el valor del índice de refracción.

Por ejemplo, nuestro grupo de trabajo encuentra que en el caso del $\text{SiN}_y\text{:H}$ depositado con $R = 1.6$, para altas temperaturas de recocido, se observa una pequeña disminución del índice de refracción asociada a la eliminación de N.⁵

Fitch *et al.*² observan una disminución del índice de refracción en muestras de óxido de silicio depositado mediante la técnica de plasma remoto, para temperaturas de recocido bajas y medias (hasta 700 °C), y un ligero aumento para temperaturas superiores. El mismo comportamiento ha sido descrito por Mattsson²¹ para oxinitruro de silicio (obtenido por PECVD) de composición cercana al óxido. En ambos casos, los cambios en el índice de refracción están acompañados de modificaciones en la densidad.

Schalch *et al.*,²² en un estudio detallado sobre la influencia del H en muestras de nitruro y oxinitruro de silicio depositados mediante pulverización catódica reactiva, en las que se introduce H intencionadamente (ya sea por introducción de H_2 durante el depósito o por implantación de iones H^+), observan distintos efectos del recocido. Para el nitruro, en todos los casos se observa un aumento del índice de refracción para temperaturas de recocido de 530 °C y 730 °C. En el caso del oxinitruro, también se observa un aumento del índice de refracción con el recocido, excepto en las muestras en las que el H procede de la implantación iónica, en las que disminuye.

En la figura 5.11 se representa el valor del índice de refracción ($\lambda = 632.8$ nm), en función de la temperatura de recocido, para las muestras de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ estudiadas en este trabajo.

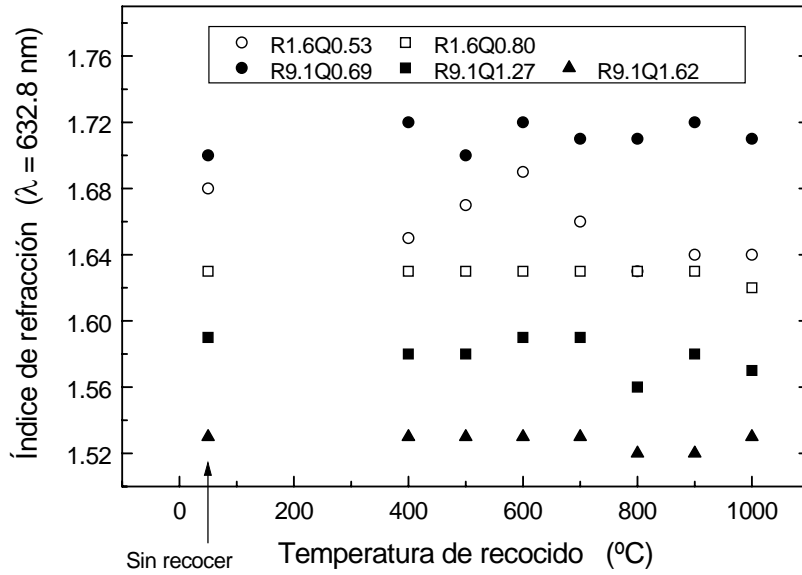


Figura 5.11. Índice de refracción ($\lambda = 632.6 \text{ nm}$) en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición.

En general no se observan modificaciones significativas del índice de refracción para ninguna de las composiciones estudiadas. Únicamente, en la muestra R1.6Q0.53 hay una cierta tendencia a que el índice de refracción disminuya para las temperaturas de recocido más altas. No obstante, la dispersión de los datos no permite afirmarlo con total seguridad. En cualquier caso, esta disminución sería coherente con la eliminación de N descrita anteriormente.

En el caso de que se produzca una densificación del material como consecuencia del recocido, el espesor de la película depositada disminuye.² En este trabajo no se ha observado ningún cambio relevante en el espesor de las muestras analizadas. Este comportamiento se muestra en la figura 5.12, en la que se representa el espesor de algunas muestras representativas en función de la temperatura de recocido. Los únicos cambios en la densidad son debidos a la eliminación de H y N.

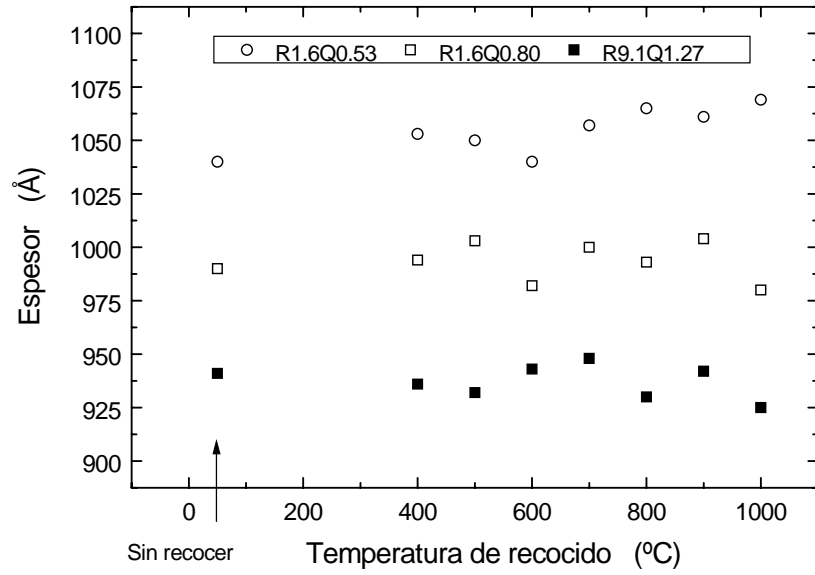


Figura 5.12. Espesor de la película en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición.

Como vimos en el capítulo 3, el contenido de H de nuestras muestras, depositadas mediante la técnica ECR y utilizando N_2 como gas precursor de átomos de N, es relativamente bajo.

En consecuencia, cualquier efecto asociado a la eliminación de H (en este caso posibles modificaciones de la densidad o el índice de refracción) no puede ser muy significativo.

Los cambios en el índice de refracción y en el espesor para muestras de óxido de silicio observados por otros autores^{2,21} son muy pequeños ($\Delta n \approx 0.015$; $\Delta t \approx 2.5\%$), comparables con la incertidumbre de nuestras medidas, de modo que no podemos concluir si se producen o no.

5.5. EFECTO DEL RTA EN LA CONCENTRACIÓN DE DEFECTOS

PARAMAGNÉTICOS

Hemos mencionado en la introducción del capítulo que el principal objetivo de los tratamientos RTA es mejorar las propiedades del aislante depositado. El estudio de la concentración de defectos paramagnéticos nos ofrece una información muy importante para determinar si el RTA tiene un efecto beneficioso reduciendo la concentración de defectos en el material. No obstante, debemos tener en cuenta que esta técnica tiene la limitación de que solo puede detectar aquellos defectos que presentan actividad paramagnética; es decir, aquellos defectos en los que queda un electrón desapareado en un orbital.

Las figuras 5.13a y 5.13b muestran la concentración total de defectos paramagnéticos en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición.

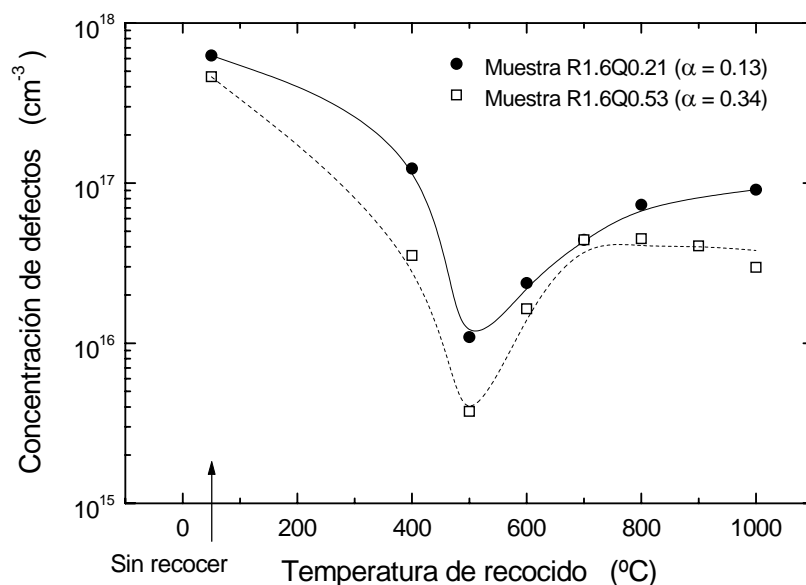


Figura 5.13a. Concentración total de defectos paramagnéticos en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición ($R = 1.6$).

Las muestras de la serie R1.6 presentan el mismo comportamiento. Para temperaturas de recocido bajas se produce una clara disminución de la concentración de defectos, alcanzando el valor mínimo a 500 °C. Para temperaturas de recocido más altas la concentración de defectos aumenta con respecto al mínimo, manteniéndose más o menos estable a partir de 700 °C – 800 °C. En ambas muestras la concentración de defectos observada a altas temperaturas de recocido, aunque no corresponde al valor mínimo, sigue siendo muy inferior a la concentración de defectos de la muestra sin recocer.

El comportamiento de las muestras depositadas con valores más altos de R es un poco más complejo. La tendencia de la muestra R5.0Q1.43 es la misma que en el caso anterior, pero la mínima concentración de defectos se alcanza para temperaturas de recocido de 700 °C. La muestra R5.0Q0.61, sin embargo, aunque hasta 600 °C muestra una disminución de la densidad de defectos paramagnéticos similar a la de la muestra R5.0Q1.43, no llega a alcanzar un mínimo tan acusado, sino que permanece en un valor más o menos constante a partir de 700 °C.

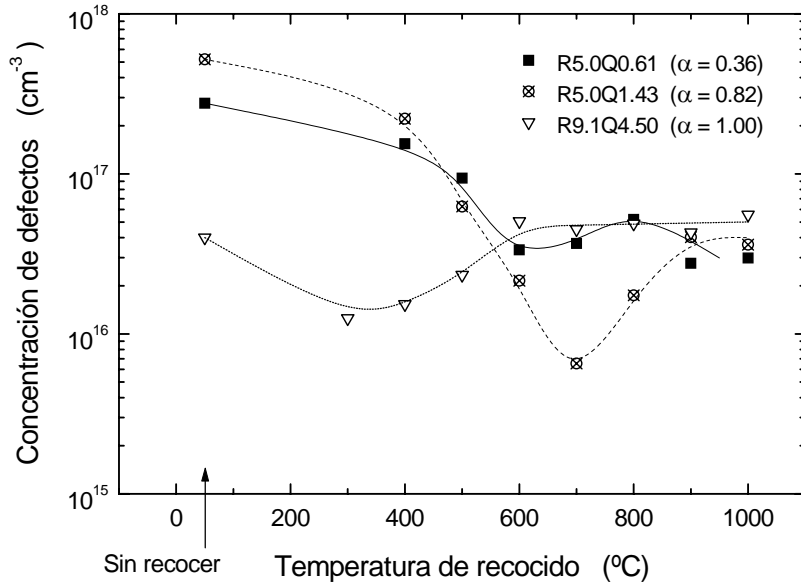


Figura 5.13b. Concentración total de defectos paramagnéticos en función de la temperatura de recocido para muestras de distinta composición ($R > 1.6$).

En cuanto al óxido de silicio (muestra R9.1Q4.50; $\alpha = 1.00$), también hay una disminución de la densidad de defectos a temperaturas bajas (en este caso el mínimo se alcanza en 300 °C – 400 °C) y posterior aumento para permanecer en un valor constante a temperaturas más altas. En el caso del óxido, a diferencia de cómo ocurre en la demás muestras, el valor de la concentración de defectos paramagnéticos alcanzado a temperaturas de recocido altas es prácticamente el mismo que el de la muestra sin recocer.

También es interesante estudiar la evolución de los defectos observados con la temperatura de recocido. En la figura 5.14 se representa el factor g correspondiente al defecto dominante en función de la temperatura de recocido para algunas muestras representativas.

En las muestras de composición intermedia (muestra R5.0Q0.61) y cercana al nitruro, la señal dominante corresponde al centro K ($\text{N}_3\equiv\text{Si}\uparrow$), con posibles contribuciones de entornos que involucren átomos de Si en sustitución de átomos de N, y la señal se mantiene en torno a $g = 2.003 - 2.005$.

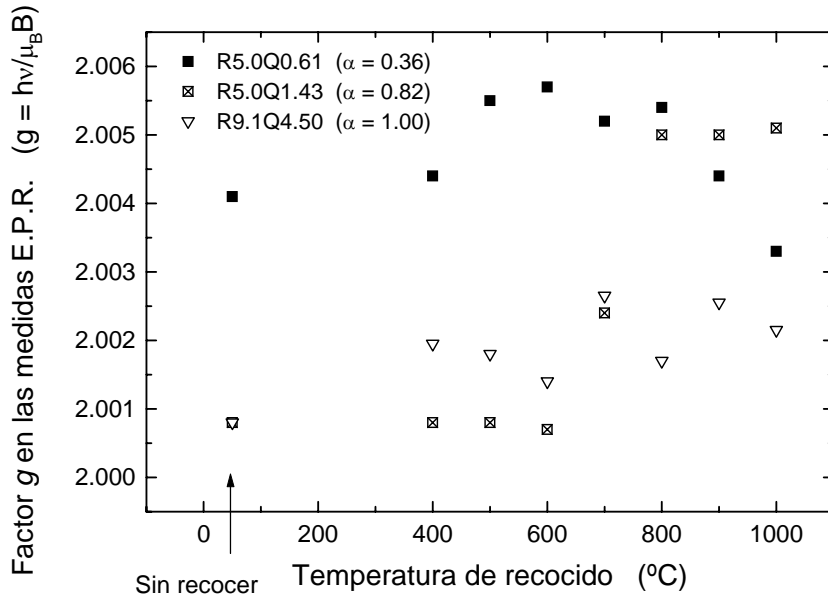


Figura 5.14. Factor g del defecto dominante en el espectro EPR, en función de la temperatura de recocido, para muestras de distinta composición.

En el caso del óxido (muestra R9.1Q4.5), la señal observada se debe al centro E' ($\text{O}_3\equiv\text{Si}\uparrow$), con valores de g en torno a 2.002 para todo el rango de temperaturas de recocido.

Sin embargo, en muestras de oxinitruro con composición cercana al óxido (muestra R5.0Q1.43) se observa una modificación del valor de g a medida que aumenta la temperatura de recocido. Para temperaturas hasta 600 °C no se observan cambios en el valor de g , pero a partir de 700 °C se produce un aumento de g , hasta valores en torno a $g = 2.005$ para temperaturas de 800 °C y superiores.

En la figura 5.15 se muestra con detalle la evolución del espectro EPR de esta muestra en función de la temperatura de recocido.

Hasta 600 °C se observa una disminución de las señales detectadas, pero siguen correspondiendo a los defectos que se detectan en la muestra sin recocer (centro E', centro E' con sustitución de un átomo de O por H y centro N_4^0). Estos centros se discutieron en el capítulo anterior).

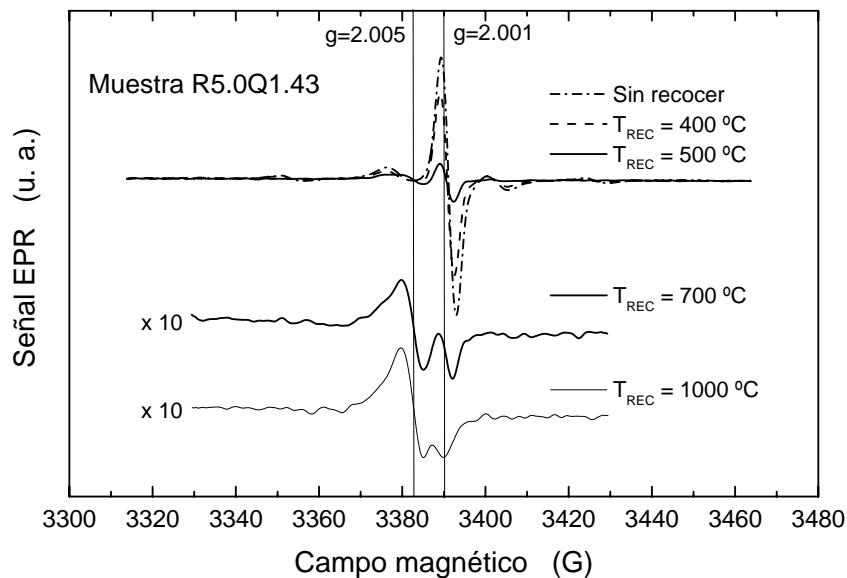


Figura 5.15. Espectro EPR de la muestra R5.0Q1.43 para distintas temperaturas de recocido.

Para temperaturas de recocido de 700 °C y superiores se sigue detectando el centro E', aunque con una intensidad mucho menor que en la muestra sin recocer, y aparece también una señal débil en torno a $g = 2.005$, que no se aprecia a temperaturas inferiores. Para las temperaturas de recocido más altas, esta señal es predominante frente a la del centro E'. Este valor de g es característico del enlace colgante de Si, con el átomo de Si enlazado a tres átomos de Si (centro D, con estructura $\text{Si}_3\equiv\text{Si}\uparrow$),²³ aunque también puede haber una cierta contribución de estructuras con átomos de N ($\text{Si}_2\text{N}\equiv\text{Si}\uparrow$).²⁴ Es muy posible que esta señal esté también presente en la muestra sin recocer, pero enmascarada por la señal del centro N_4^0 .

La interpretación de los resultados es complicada. Recordemos que la densidad de defectos detectada por EPR no corresponde a la densidad total de defectos en el material, sino únicamente a aquellos que tienen actividad paramagnética. Así, las disminuciones de la densidad de defectos paramagnéticos observadas pueden deberse a una disminución real de la densidad de defectos o a una transición de su estado paramagnético a su estado diamagnético.

La eliminación de defectos puede deberse a procesos de relajación y reconstrucción de la red o a la pasivación de estos defectos a partir del H no ligado, mediante la formación de enlaces Si-H y N-H. El incremento en las concentraciones de estos enlaces observado a bajas temperaturas de recocido (figuras 5.3 y 5.4) sugiere que este mecanismo puede producirse. Sin embargo, las temperaturas a las que se producen los máximos en las concentraciones de enlaces no coinciden con los mínimos en la densidad de defectos paramagnéticos. Esta discrepancia puede obedecer a causas muy variadas. En primer lugar, como ya hemos mencionado anteriormente, la resolución de la técnica EPR es muy superior a la de las medidas FTIR, permitiendo detectar efectos totalmente inapreciables en el espectro FTIR. Además, en el caso de las muestras depositadas con $R > 1.6$, solo se detectan enlaces N-H, mientras que los defectos predominantes son enlaces colgantes de Si, de modo que no existe una relación directa entre ambas medidas. En el caso de la serie R1.6 sí se detectan enlaces Si-H, pero, aparte de su formación a partir de H no ligado, vimos que también se producía una reacción de transferencia de H a partir de enlaces N-H (reacción 5.1), así que los mecanismos observados mediante FTIR y EPR tampoco son exactamente los mismos.

En trabajos anteriores sobre SiN_yH_z , se observa también un mínimo en la

concentración de defectos paramagnéticos en función de la temperatura de recocido (similar al de las figuras 5.13a y 5.13b) para muestras depositadas con $R = 1.6$ o valores mayores (nitruros de composición estequiométrica o ricos en N), así como un aumento de la concentración de enlaces de H. Sin embargo, para muestras depositadas con $R = 1$ (ricas en Si), no se observa este mínimo, aunque la concentración de enlaces Si-H sí aumenta, incluso de manera más significativa que en las otras muestras.⁶ Es de esperar que si se estuviera produciendo un fenómeno de pasivación en estas muestras también se observara.

Por otra parte, el estado con carga negativa del centro K (estado diamagnético) es más estable que el estado neutro (estado paramagnético) para nitruro de composición estequiométrica o rico en N.²⁴

Estos resultados conducen a la conclusión de que, en el caso del nitruro, la disminución observada en la densidad de defectos paramagnéticos se debe (al menos en gran medida) a una transición del estado paramagnético (neutro) al estado diamagnético (con carga negativa), activada por el recocido.

En un estudio de medidas EPR sobre $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, Hasegawa *et al.* encuentran que cuando las muestras se someten a recocidos de 550 °C, las señales asociadas a defectos paramagnéticos prácticamente desaparecen. Sin embargo, tras irradiar con luz UV los defectos se recuperan, aunque las densidades totales después del recocido son inferiores a las de las muestras sin recocer (también irradiadas).²⁵

Para muestras de óxido de silicio, Hasegawa *et al.* encuentran un comportamiento muy parecido al que se observa en la figura 5.15 para la muestra R5.0Q1.43 (oxinitruro de composición cercana al óxido). En este caso también se observa la desaparición del centro E' como consecuencia del recocido y, aunque se recupera en cierta medida después de la radiación UV, esta recuperación no es tan clara como la del centro K. Debe tenerse en cuenta que en el caso del centro E' el estado neutro es más estable que el estado con carga negativa, de modo que la transición entre estados es menos probable.

Es difícil establecer qué mecanismo es responsable de las disminuciones de la densidad de defectos paramagnéticos observadas en las figuras 5.13a y 5.13b. Para aquellas muestras en las que el defecto predominante es el centro K (composiciones cercanas al nitruro), es muy posible que se esté produciendo una transición de estados paramagnéticos a estados diamagnéticos. No obstante, tampoco se puede descartar la posibilidad de que se esté produciendo un efecto de pasivación al formarse enlaces Si-H y

N-H a partir del H no ligado.

En el caso de las muestras en las que predomina el centro E' (composiciones cercanas al óxido), la transición entre estados de carga parece ser menos significativa y es más probable que se esté produciendo un efecto real de eliminación de defectos. De acuerdo con el comportamiento de la posición de la banda Si-O/Si-N *stretching* y su anchura para las muestras de composición cercana al óxido (figuras 5.8c y 5.7c, respectivamente), la relajación estructural se produce a partir de 700 °C y es más significativa para temperaturas de recocido mayores, hasta 1000 °C. Puesto que la disminución de la concentración de defectos se produce a temperaturas menores, se sugiere que esta disminución es debida a efectos de pasivación de enlaces a partir del H no ligado. Debemos señalar que las medidas de HI-ERDA en muestras de composición prácticamente óxido todavía detectan una cierta cantidad de H, aunque muy pequeña, en torno al 1% atómico.

El aumento de la concentración de defectos observado al aumentar la temperatura de recocido puede estar relacionado con la eliminación de H (y N en las muestras de la serie R1.6) que conduce a la degradación del orden estructural de la red o, en el caso de las muestras de composición cercana al óxido, al desaparecer el H, a la eliminación del efecto de pasivación.

En el capítulo siguiente se estudiará la densidad de defectos de intercara y la influencia de distintos tratamientos de recocido. A partir de estos resultados ampliaremos las conclusiones relativas al efecto de los tratamientos de RTA en la estructura de defectos.

5.6. REFERENCIAS

¹Z. Lu, P. Santos-Filho, G. Stevens, M. J. Williams, G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 607 (1995).

²J. T. Fitch, S. S. Kim, G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 1871 (1990).

³W. K. Choi, C. K. Choo, Y. F. Lu. J. Appl. Phys. **80**, 5837 (1996).

⁴S. V. Hattangady, H. Niimi, G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 3017 (1996).

⁵F. L. Martínez, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, B. Selle, I. Sieber. J. Appl. Phys. **86**, 2055 (1999).

⁶F. L. Martínez, A. del Prado, I. Mártil, D. Bravo, F. J. López. J. Appl. Phys. **88**, 2149 (2000).

⁷F. L. Martínez, E. San Andrés, A. del Prado, I. Mártil, D. Bravo, F. J. López. J. Appl.

Phys. **90**, 1573 (2001).

⁸F. L. Martínez, A. del Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, W. Böhne, W. Fuhs, J. Röhrich, B. Selle, I. Sieber. Phys. Rev. B **63**, 245320 (2001).

⁹F. L. Martínez. “Estudio de la estabilidad térmica del a-SiN_x:H producido mediante la técnica de plasma ECR-CVD”. Tesis doctoral, Dpto. Física Aplicada III, Fac. CC. Físicas, UCM (2000).

¹⁰W. A. Lanford, M. J. Rand. J. Appl. Phys. **49**, 2473 (1978).

¹¹C. M. M. Denisse, K. Z. Troost, F. H. P. M. Habraken, W. F. van der Weg, M. Hendriks. J. Appl. Phys. **60**, 2543 (1986).

¹²Y. Cros, J. C. Rostaing. E-MRS Strasbourg-Proceedings, 77 (June 1986).

¹³P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi. J. Vac. Sci. Technol A **4**, 689 (1986).

¹⁴T. V. Herak, T. T. Chau, D. J. Thomson, S. R. Mejia, D. A. Buchanan, K. C. Kao. J. Appl. Phys. **65**, 2457 (1989).

¹⁵D. Landheer, Y. Tao, J. E. Hulse, T. Quance, D. -X. Xu. J. Electrochem. Soc. **143**, 1681 (1996).

¹⁶D. V. Tsu, G. Lucovsky, M. J. Mantini. Phys. Rev. B **33**, 7069 (1986).

¹⁷R. C. Budhani, S. Prakash, H. J. Doerr, R. F. Bunshah. J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 1644 (1987).

¹⁸D. E. Aspnes, J. B. Theeten. J. Appl. Phys. **50**, 4928 (1979).

¹⁹B. -R. Zhang, Z. Yu, G. J. Collins, T. Hwang, W. H. Ritchie. J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 176 (1989).

²⁰T. S. Eriksson, C. G. Granqvist. J. Appl. Phys. **60**, 2081 (1986).

²¹K. E. Mattsson. J. Appl. Phys. **77**, 6616 (1995).

²²D. Schalch, A. Scharmann, R. Wolfrat. Thin Solid Films **124**, 301 (1985).

²³T. Inokuma, L. He, Y. Kurata, S. Hasegawa. J. Electrochem. Soc. **142**, 2346 (1995).

²⁴W. L. Warren, J. Kanicki, F. C. Rong, E. H. Poindexter. J. Electrochem. Soc. **139**, 881 (1992).

²⁵S. Hasegawa, S. Sakamori, M. Futatsudera, T. Inokuma, Y. Kurata. J. Appl. Phys. **89**, 2598 (2001).

CAPÍTULO VI

PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL OXINITRURO DE SILICIO. EFECTO DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS

6.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo estudiaremos las propiedades eléctricas de las películas de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ depositadas y el efecto de distintos tratamientos térmicos.

El estudio se centrará básicamente en la caracterización de la intercara $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z/\text{Si}$ (densidad de estados de intercara D_{it}) y el estudio de la carga atrapada en el aislante. Se estudiarán las propiedades de las películas sin ningún tratamiento posterior al depósito y se comparará el efecto de distintos tratamientos térmicos.

A lo largo de este trabajo se han utilizado dos tipos de muestras.

Un grupo de muestras se caracterizó en las instalaciones del *Hahn-Meitner-Institut* de Berlín. Estas muestras se depositaron con espesores en torno a 1000 Å. Se depositó una serie con $R = 5$ y distintos valores de Q , para obtener composiciones desde nitruro hasta óxido. En cada proceso se depositaron dos muestras; una para realizar medidas de tensión fotoinducida (SPV), sin contactos metálicos, y otra para realizar medidas C-V. Para estas medidas se evaporaron contactos de Al de área 0.87 mm² y 1.5 mm². Además, para dos de las composiciones estudiadas, se depositaron también grupos de varias muestras para someterlas a tratamientos de RTA, a temperaturas entre 400 °C y 1000 °C, durante 30 s, en atmósfera de argón. Las muestras recocidas también se caracterizaron mediante SPV y, posteriormente, en las mismas muestras se evaporaron contactos para realizar medidas C-V.

Tras la realización de las medidas C-V todas las muestras se sometieron a un tratamiento térmico en atmósfera de *forming gas*, a 430 °C, durante 20 minutos, y se volvieron a realizar medidas C-V. De este modo podemos comparar el efecto de distintas combinaciones de tratamientos térmicos:

- Ningún tratamiento.
- Tratamientos de RTA a temperaturas entre 400 °C y 1000 °C, con intervalos de 100 °C, durante 30 s, en atmósfera de argón.
- Tratamientos en horno convencional a 430 °C, durante 20 minutos, en atmósfera de *forming gas* (mezcla de N₂ y H₂).
- Combinación de los dos tratamientos anteriores: RTA y posterior recocido en atmósfera de *forming gas*.

En este grupo de muestras solo se ha medido la característica C-V de alta frecuencia y el cálculo de la densidad de estados de intercara se ha realizado utilizando el método de Terman.

El otro grupo de muestras corresponde a películas con espesores entre 300 Å y 500 Å. En estas muestras se han depositado contactos con un área de aproximadamente 0.11 mm², y se han sometido a un tratamiento de recocido en horno convencional, a 300 °C, en atmósfera de argón, durante 10 minutos, posterior a la evaporación de contactos. En estas muestras se midieron la característica C-V cuasiestática y la de alta frecuencia y la determinación de la densidad de estados de intercara se ha realizado mediante el método de alta y baja frecuencia.

6.2. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA SiO_xN_yH_z/Si MEDIANTE

MEDIDAS SPV

El objetivo de estas medidas es determinar la curvatura de las bandas del semiconductor en una estructura Metal-Aislante-Semiconductor (MIS), en función de la tensión de puerta. A partir de esta relación se puede determinar la distribución energética de estados de intercara D_{it} (ecuación 2.40).

Recordemos que esta técnica no requiere el depósito de contactos, por lo que cualquier problema asociado a este proceso queda eliminado.

6.2.1. MEDIDAS SPV EN MUESTRAS SIN RECOCER

En la figura 6.1 se muestra la tensión fotoinducida en función de la tensión de polarización aplicada al sistema formado por la muestra y la lámina de mica (figura 2.19), para muestras de distinta composición. (Como siempre, las muestras se identifican por los parámetros de depósito R y Q y se indica también el valor del parámetro de composición α medido en muestras depositadas en las mismas condiciones).

Para cada muestra hay dos datos para cada tensión de polarización, ya que se realizan dos barridos; desde -1000 V a 1000 V y en sentido contrario.

Cuando el semiconductor es tipo n (como es el caso del sustrato empleado), en acumulación las bandas se curvan hacia abajo y el potencial superficial ϕ_s es positivo (ecuación 2.30). La tensión fotoinducida de saturación ϕ_{PH} corresponde al potencial superficial con signo opuesto (ecuación 2.35) y debería tener un valor negativo. Por el contrario, en vaciamiento o en inversión las bandas se curvan hacia arriba y ϕ_{PH} es positiva.

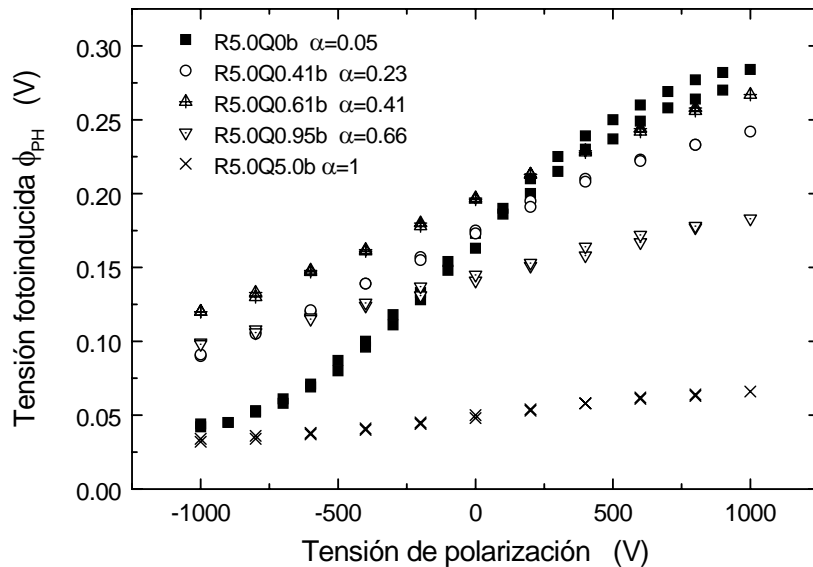


Figura 6.1. Medida de la tensión fotoinducida en función de la tensión de polarización aplicada al sistema completo: lámina de mica + muestra analizada.

A la hora de interpretar los resultados, debe tenerse en cuenta que, superpuesto a la tensión fotoinducida, se mide también el potencial de Dember, que siempre es una magnitud positiva debido a la mayor movilidad de los electrones frente a los huecos.¹

Por otra parte, la tensión de polarización aplicada, aparte de repartirse entre la lámina de mica (la mayor parte) y la muestra analizada, se aplica entre el sustrato y el aislante, de modo que tiene signo contrario al criterio habitual para la tensión de puerta, que considera la diferencia entre el aislante y el sustrato.

Para facilitar la interpretación de los resultados, en la figura 6.2 se representa directamente el potencial superficial ϕ_S o curvatura de las bandas (ecuación 2.30) en función de la *tensión de puerta equivalente* (V_{geq}).

$$-q_e\phi_S = E_{FiS} - E_{Fi} \quad [2.30]$$

E_{FiS} = Posición del nivel de Fermi intrínseco en la superficie en contacto con el aislante.

E_{Fi} = Posición del nivel de Fermi intrínseco en el interior del semiconductor.

En la determinación de ϕ_S ya se ha llevado a cabo la corrección del potencial de Dember.

La *tensión de puerta equivalente* es una estimación de la caída de potencial correspondiente a la estructura $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z/\text{Si}$ analizada.

Sea V_{PP} el potencial de polarización aplicado; es decir, la tensión de puerta del sistema completo (lámina de mica + estructura $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z/\text{Si}$) con signo cambiado: $V_{PP} = -V_g$. Este potencial de polarización se repartirá entre la mica (V_{MICA}), el aislante (V_{INS}) y el semiconductor (ϕ_S), además de compensar el campo existente en la estructura $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ como consecuencia de la diferencia entre las funciones de trabajo del metal (en este caso el óxido conductor transparente) y el semiconductor (ϕ_{MS}) y la carga atrapada en el aislante. Este campo corresponde justamente a la tensión de bandas planas V_{FB} (ecuación 2.42). Entonces:

$$-V_{PP} = V_g = V_{MICA} + V_{INS} + \phi_S + V_{FB} \quad [6.1]$$

La cantidad $V_{INS} + \phi_S$ es justamente la caída de tensión en la estructura $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$; es decir, la *tensión de puerta equivalente* V_{geq} .

Sea C_{INS} la capacidad estática por unidad de superficie del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ y C_{MICA} la de la lámina de mica. Entonces:

$$C_{\text{MICA}} V_{\text{MICA}} = C_{\text{INS}} V_{\text{INS}} \quad [6.2]$$

A partir de 6.1 y 6.2 obtenemos:

$$V_{\text{geq}} = V_{\text{INS}} + \phi_S = \frac{V_g - \phi_S - V_{\text{FB}}}{1 + C_{\text{INS}}/C_{\text{MICA}}} + \phi_S \quad [6.3]$$

La capacidad del aislante se ha obtenido midiendo la capacidad de la estructura MIS en acumulación y la capacidad de la mica se ha calculado sabiendo que su espesor es de $38 \mu\text{m}$ y suponiendo una permitividad relativa $\epsilon_{r\text{MICA}} \approx 6.5$.

La tensión de bandas planas V_{FB} no es conocida y en el cálculo de V_{geq} se ha despreciado. Esta aproximación introduce una desviación sistemática del valor de V_{geq} , de magnitud $V_{\text{FB}} / (1 + C_{\text{INS}} / C_{\text{MICA}})$. Puesto que la capacidad del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ (C_{INS}), al ser mucho más delgado, es mucho mayor que la de la mica, (del orden de 200 veces), la desviación será pequeña.

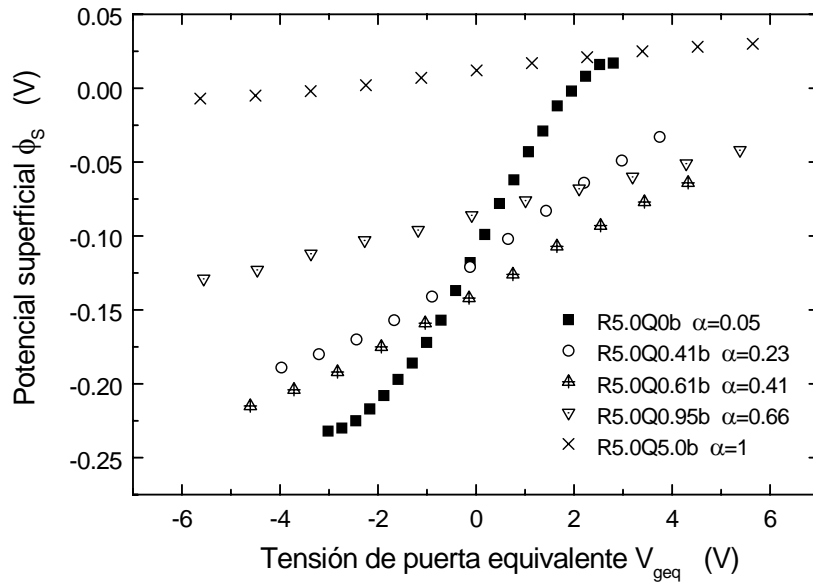


Figura 6.2. Potencial superficial ϕ_S (o curvatura de las bandas del semiconductor) en función de la tensión de puerta equivalente de la estructura $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, para muestras de distinta composición.

El cálculo de V_{geq} no deja de ser una estimación, pero nos proporciona un resultado

más significativo que la polarización del sistema total incluyendo la lámina de mica y nos permitirá comparar los resultados de las medidas SPV con medidas C-V, en las que la tensión aplicada es directamente la tensión de puerta de la estructura MIS.

En casi todas las muestras se obtienen valores del potencial superficial ϕ_s negativos; es decir, las bandas están curvadas hacia arriba, lo cual corresponde a vaciamiento o inversión en nuestro sustrato tipo n.

Únicamente en las muestras de composición prácticamente nitruro (muestra R5.0Q0b) y óxido (muestra R5.0Q5.0b) llega a alcanzarse la tensión de bandas planas ($\phi_s = 0$) y la zona de acumulación ($\phi_s > 0$).

Para el caso del nitruro, la tensión de bandas planas es aproximadamente $V_{FB} \approx 2$ V. La función de trabajo ϕ_{MS} entre el óxido transparente conductivo que se utiliza como contacto y el silicio no es conocida. No obstante, el valor de V_{FB} obtenido (positivo y relativamente alto sugiere la presencia de carga negativa atrapada en el nitruro. (Ecuación 2.45).

Para las muestras de oxinitruro de composición intermedia la tensión de bandas planas también es positiva, y de valor mucho más alto que en el caso del nitruro, aunque, al no alcanzarse la acumulación, no es posible determinar este valor a partir de las medidas SPV.

En la gráfica 6.2 se aprecia una cierta tendencia a que la tensión de bandas planas del oxinitruro aumente a medida que se incorpora más oxígeno al material, lo cual indicaría un incremento de la carga negativa neta en el aislante.

Sin embargo, el comportamiento del óxido es totalmente distinto; en este caso se obtiene una tensión de bandas planas negativa, $V_{FB} \approx -2.8$ V, que indica la presencia de carga positiva en el óxido.

Este comportamiento se discutirá con detalle después de presentar los resultados de las medidas C-V y de las muestras sometidas a tratamientos de recocido. De momento, teniendo en cuenta los resultados del óxido, parece claro que el comportamiento del oxinitruro no está relacionado directamente con la incorporación de O al nitruro, sino que la carga negativa neta debe de estar asociada a la presencia de N y, de algún modo, al aproximarse la composición al óxido el efecto se hace más notable.

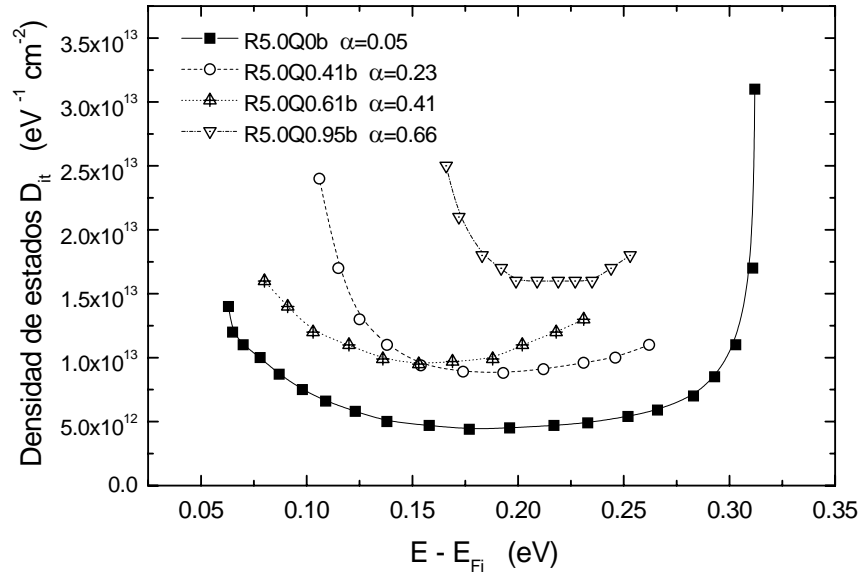


Figura 6.3. Distribución energética de la densidad superficial de estados de intercara, obtenida a partir de las medidas SPV, para muestras de distinta composición. La energía se expresa con respecto al nivel de Fermi intrínseco E_{Fi} .

En la figura 6.3 se muestra la distribución energética de la densidad superficial de estados de intercara (D_{it}), obtenida a partir de las medidas SPV. La energía se expresa con respecto a la posición del nivel de Fermi intrínseco.

Puesto que en la mayoría de las muestras no se consigue un barrido completo desde acumulación a inversión, no se obtiene el valor de D_{it} en todo el rango de energía correspondiente al *gap*. Por otra parte, es difícil estimar el error asociado a estas medidas. Puesto que en la evaluación de D_{it} interviene la derivada de la tensión de puerta con respecto al potencial superficial (ecuación 2.40), en general el error relativo será mayor en aquellas muestras en las que la variación de ϕ_s al modificar la tensión de puerta es menor.

En cualquier caso, en la figura 6.3 se aprecia que a medida que se incorpora O al nitruro la densidad de defectos de intercara tiende a aumentar. Este comportamiento es diferente del observado para la densidad de defectos paramagnéticos (figura 4.17) que es máxima para el caso del nitruro.

Debe tenerse en cuenta que no todos los defectos presentes en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ tienen actividad paramagnética. Tanto el enlace colgante de Si como el de N, en sus estados con

carga positiva o negativa no se detectan mediante EPR. Este resultado, junto con la tendencia de la carga en el aislante a aumentar al incorporarse más O, sugiere un aumento de la concentración de defectos con carga negativa.

6.2.2. MEDIDAS SPV EN MUESTRAS SOMETIDAS A RTA

Se han seleccionado dos composiciones para realizar el estudio del efecto del RTA: la muestra R5.0Q0.41b ($\alpha \approx 0.23$), de composición cercana al nitruro y la muestra R5.0Q0.95b ($\alpha \approx 0.66$) de composición más cercana al óxido.

En las figuras 6.4a y 6.4b se representa directamente el potencial superficial, obtenido a partir de las medidas SPV, para cada una de estas muestras, en función de la tensión de puerta equivalente, para distintas temperaturas de recocido.

Se observa que el proceso de RTA, incluso a la temperatura más baja ($T = 400$ °C), modifica considerablemente las propiedades eléctricas del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Ambas muestras, como ya hemos visto, antes de llevar a cabo ningún tratamiento térmico presentan tensiones de bandas planas positivas.

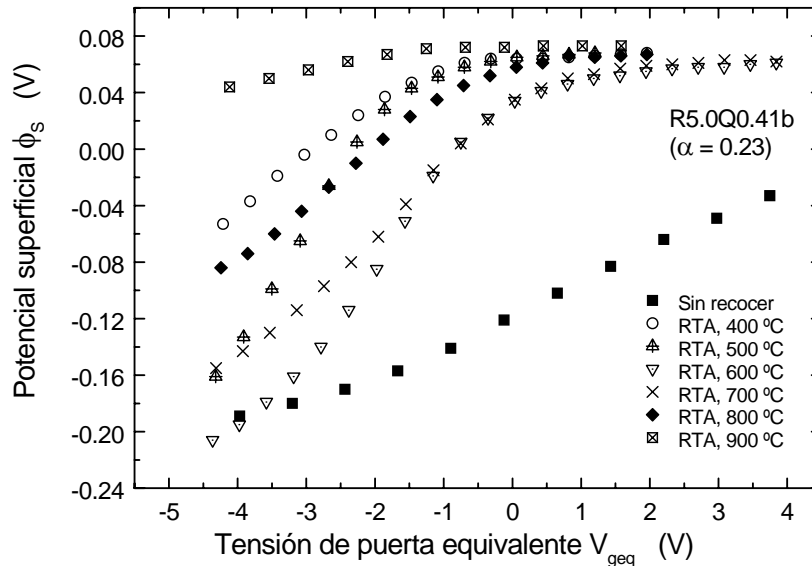


Figura 6.4a. Potencial superficial ϕ_s en función de la tensión de puerta equivalente de la estructura $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z/\text{Si}$, para la muestra R5.0Q0.41b y distintas temperaturas de recocido (RTA).

Por el contrario, cuando se lleva a cabo el RTA, la tensión de bandas planas pasa a ser negativa. El barrido en tensión ahora alcanza perfectamente la región de acumulación, pero no se llega a inversión.

Además, la tensión de bandas planas es mayor en módulo para la muestra que originalmente (sin recocer) presenta también la mayor tensión de bandas planas, aunque la diferencia en el caso de las muestras recocidas es menor que en las muestras sin recocer. Para el recocido a 400°C , $V_{FB} \approx -2.9\text{ V}$ para la muestra R5.0Q0.41b y $V_{FB} \approx -3.6\text{ V}$ para la muestra R5.0Q0.95b.

Desde el punto de vista de la carga atrapada en el aislante, este resultado implica que la carga neta pasa de ser negativa a ser positiva, ya sea por la desaparición de carga negativa, por la aparición de carga positiva o por efectos de difusión de la carga. Recordemos que la influencia de la carga del aislante en la tensión de bandas planas es mayor cuanto más cerca esté de la intercara aislante/semiconductor (ecuaciones 2.42 y 2.43).

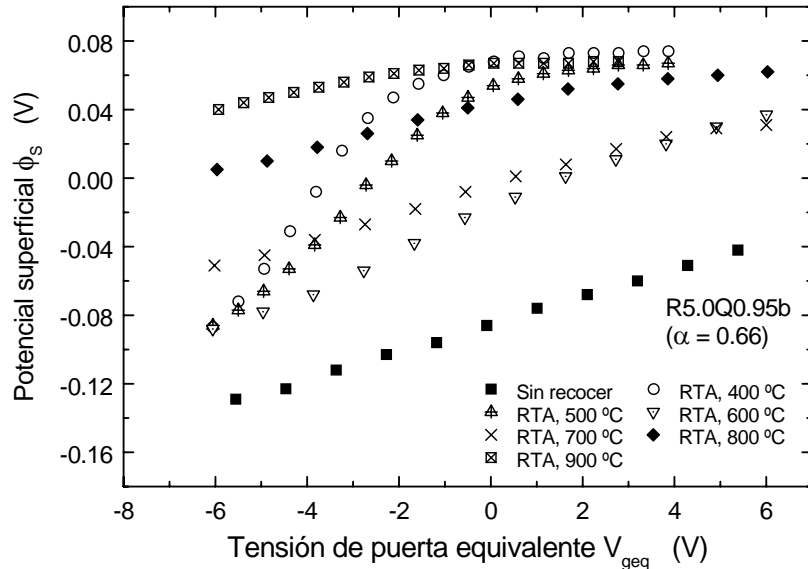


Figura 6.4b. Potencial superficial ϕ_s en función de la tensión de puerta equivalente de la estructura $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z/\text{Si}$, para la muestra R5.0Q0.95b y distintas temperaturas de recocido (RTA).

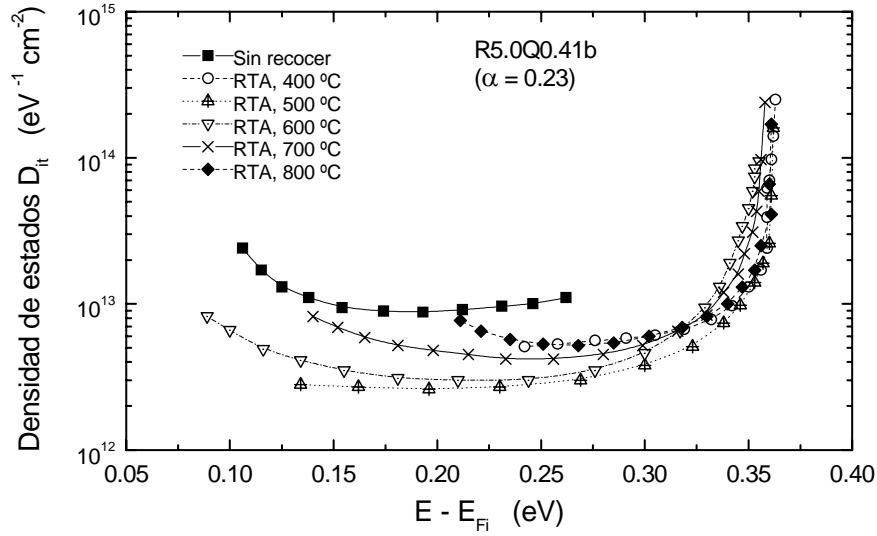


Figura 6.5a. Distribución energética de la densidad superficial de estados de intercara, obtenida a partir de las medidas SPV, para la muestra R5.0Q0.41b y distintas temperaturas de RTA. La energía se expresa con respecto al nivel de Fermi intrínseco E_{Fi} .

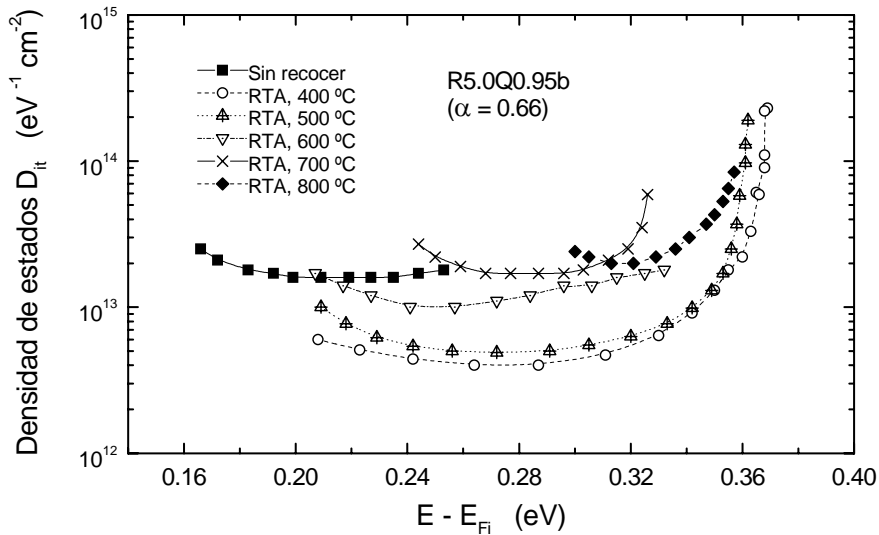


Figura 6.5b. Distribución energética de la densidad superficial de estados de intercara, obtenida a partir de las medidas SPV, para la muestra R5.0Q0.95b y distintas temperaturas de RTA. La energía se expresa con respecto al nivel de Fermi intrínseco E_{Fi} .

Al aumentar la temperatura de recocido, las características de la estructura $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z/\text{Si}$ mejoran, disminuyendo la tensión de bandas planas (en módulo), y por tanto la carga atrapada, y aumentando la pendiente de la curva ϕ_s frente a V_{eq} .

En el caso de la muestra R5.0Q0.41b la temperatura de recocido óptima está entre 500 °C y 600 °C, mientras que para la muestra R5.0Q0.95b es algo menor, entre 400 °C y 500 °C. Para temperaturas de recocido superiores a la temperatura óptima, las características se degradan. A temperaturas no muy altas (hasta 700 °C) la tensión de bandas planas se mantiene con un valor bajo, incluso disminuye, pero la pendiente de la curva aumenta, lo cual significa un incremento de la densidad de estados D_{it} . Para temperaturas de 800 °C y superiores, la tensión de bandas planas aumenta considerablemente (en módulo) tomando valores negativos elevados.

En las figuras 6.5a y 6.5b se representa la distribución energética de la densidad de estados de intercara (D_{it}) obtenida a partir de las medidas SPV.

La tendencia observada es la que ya hemos comentado. En estas figuras se aprecia claramente la disminución de D_{it} para temperaturas de recocido bajas y el aumento para temperaturas medias y altas.

A continuación veremos que en las características C-V se observa el mismo comportamiento y discutiremos los resultados.

6.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z/\text{Si}$ MEDIANTE MEDIDAS C-V. (MÉTODO DE ALTA FRECUENCIA)

Las características de capacidad frente a tensión de puerta (C-V), como se explicó en el capítulo II, permiten evaluar la densidad de estados de intercara D_{it} , y la carga atrapada en el aislante.

El efecto de la carga atrapada en el aislante se manifiesta en un desplazamiento de la tensión de bandas planas de signo opuesto al de la carga (ecuación 2.42; figura 2.22), mientras que la presencia de estados en la intercara aislante/semiconductor tiene como resultado un "ensanchamiento" de la característica C-V; es decir, se requieren mayores tensiones de puerta (en módulo) para alcanzar las regiones de acumulación e inversión y la pendiente de la curva al pasar de una zona a otra es menor (figura 2.25). Además, la presencia de estados de intercara también puede contribuir al desplazamiento de la tensión

de bandas planas con respecto a su valor ideal, en caso de que existan estados donores con carga positiva o aceptores con carga negativa (ecuación 2.48).

6.3.1. MEDIDAS C-V DE ALTA FRECUENCIA EN MUESTRAS SIN RECOCER

En las figuras 6.6 y 6.7 se representan, respectivamente, las características C-V de alta frecuencia (1 MHz) y la distribución energética de la densidad de estados de intercara D_{it} , obtenida mediante el método de Terman (como se describió en el capítulo 2), para muestras de distinta composición, que no han sido sometidas a ningún tratamiento de recocido posterior al depósito ni a la evaporación de contactos. (Las muestras utilizadas para estas medidas se depositaron en el mismo proceso que las muestras correspondientes caracterizadas mediante SPV).

En las características C-V la línea continua corresponde a la medida desde acumulación a inversión; es decir, barriendo desde valores de tensión de puerta positivos a negativos, y la línea discontinua es la medida desde inversión a acumulación. La disminución de la capacidad al modificarse la composición de nitruro a óxido se debe a la disminución de la permitividad relativa.

Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con las medidas SPV (figuras 6.2 y 6.3). La muestra de composición prácticamente nitruro (R5.0Q0b) y las de composiciones intermedias presentan tensiones de bandas planas (V_{FB}) positivas y además V_{FB} aumenta al aproximarse la composición al óxido. Sin embargo, en la muestra de composición óxido (R5.0Q5.0b) V_{FB} es negativa.

Por otra parte, se observa que las características medidas de inversión a acumulación se desplazan hacia valores menores de tensión (V_{FB} disminuye) con respecto a las medidas de acumulación a inversión. Este comportamiento corresponde a la inyección de carga positiva procedente del semiconductor al alcanzarse polarizaciones negativas elevadas.² Se observa que a medida que se incorpora O al nitruro, el desplazamiento aumenta, excepto cuando se alcanza la composición del óxido.

La distribución energética de estados de intercara tiene la forma de "U" característica de la intercara del silicio. Esta forma se ve un poco distorsionada por la presencia de picos en torno a $E - E_{Fi} \approx -0.1$ eV y $E - E_{Fi} \approx 0.3 - 0.4$ eV.

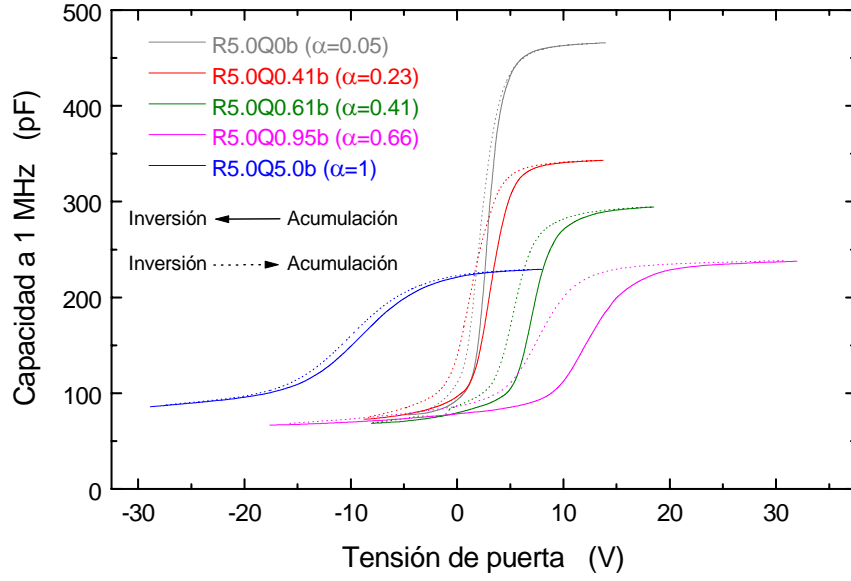


Figura 6.6. Características de capacidad de alta frecuencia (1 MHz) frente a la tensión de puerta para muestras de distinta composición. El ciclo de medida consiste en medidas desde acumulación a inversión (línea continua) y de inversión a acumulación (línea discontinua).

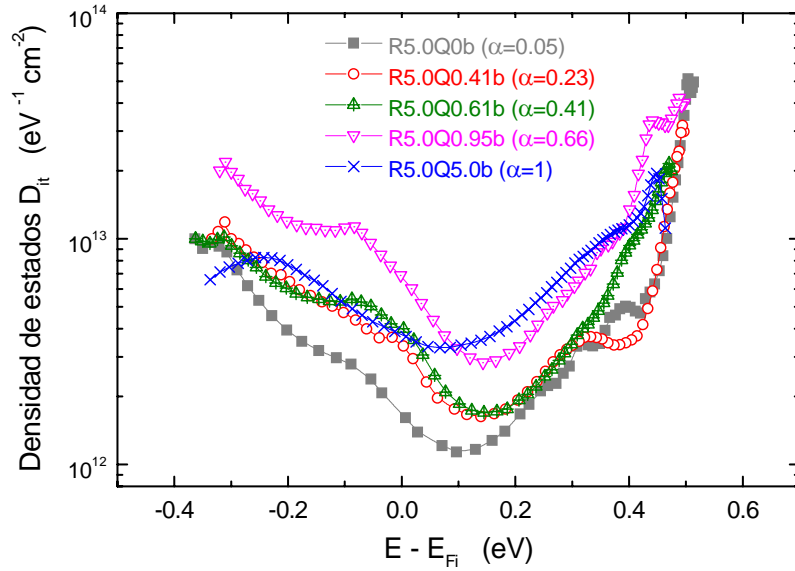


Figura 6.7. Distribución energética de la densidad superficial de estados de intercara, obtenida a partir de las medidas C-V de alta frecuencia, para muestras de distinta composición. La energía se expresa con respecto a la posición del nivel de Fermi intrínseco.

En el caso del sistema Si/SiO₂ los principales defectos de intercara son enlaces Si-Si tensionados (*stretched bonds*) y enlaces colgantes de Si, con configuraciones Si₃O_{3-j}≡Si↑, con $j = 0, 1, 2, 3$.³

Los enlaces Si-Si tensionados dan lugar a los estados cerca de las bandas, mientras que los enlaces colgantes Si₃≡Si↑ dan lugar a una distribución extendida en el gap. El conjunto de los dos defectos da lugar a la forma de "U".³ El defecto O₃≡Si↑ da lugar a estados donores en la banda de conducción del Si y en equilibrio se encuentran desocupados y con carga positiva. El defecto Si₂O≡Si↑ da lugar a estados donores situados por debajo del centro del *gap* del Si, y el defecto SiO₂≡Si↑ da lugar también a estados donores, pero situados entre el centro del *gap* y la banda de conducción del silicio.³

La forma de la distribución energética de defectos de intercara observada para el sistema SiO_xN_yH_z/Si puede describirse de forma similar. En principio los enlaces Si-Si tensionados y los enlaces colgantes Si₃≡Si↑ característicos de la intercara del Si estarán presentes independientemente de la composición, dando lugar a la forma de "U" habitual. Los picos más o menos localizados pueden deberse a enlaces colgantes de Si con configuraciones similares a las descritas para el SiO₂, pero, en general, involucrando átomos de O y de N.

Para caracterizar la densidad de defectos utilizaremos el valor mínimo de la distribución ($D_{it,min}$) y también el valor correspondiente a $E - E_{Fi} = -0.1$ eV (D_{itl}) ya que en la mayoría de las muestras en esta energía aparece un pico claro, con lo que este segundo valor D_{itl} también es representativo.

La densidad de estados de intercara (D_{it}) aumenta al cambiar la composición de nitruro a óxido. El valor mínimo de D_{it} para el óxido es mayor que en los oxinitruros. No obstante, la forma de la distribución es distinta al caso de los oxinitruros de composición intermedia, sin que se aprecie con claridad el pico situado en $E - E_{Fi} = -0.1$ eV, de modo que en este rango de energías la densidad de defectos en el óxido es claramente menor que en la muestra R5.0Q0.95b

Las densidades de defectos en estas muestras son relativamente altas, por encima de 10^{12} eV⁻¹ cm⁻², aunque debe tenerse en cuenta que no se ha realizado ningún tratamiento térmico para mejorar las propiedades de la intercara. Estos valores son del mismo orden que los obtenidos por Hernández *et al.* para oxinitruro y nitruro de silicio depositados por ECR,⁴ y que los obtenidos por Bhat *et al.* para estructuras Al/oxinitruro/Si, con oxinitruro

ultra delgado (2.7 nm) crecido por oxidación asistida por plasma.⁵

La tabla VI.1 resume los datos más relevantes de la caracterización C-V: tensión de bandas planas (V_{FB}), desplazamiento de V_{FB} al medir desde inversión a acumulación con respecto a la medida de acumulación a inversión (ΔV_{FB}), valor mínimo de la densidad de estados de intercara ($D_{it,min}$) y valor de la densidad de estados en el pico situado en $E - E_{Fi} = -0.1$ eV (D_{it1}). Se presentan los resultados de las muestras sin ningún tratamiento térmico y tras someterlas al recocido en atmósfera de *forming gas*, a 430 °C, durante 20 minutos. (El efecto del recocido en atmósfera de *forming gas* se discute en el siguiente apartado).

Como se explicó en el capítulo 2, el desplazamiento de la tensión de bandas planas se debe a la diferencia de la función de trabajo entre el metal y el semiconductor ϕ_{MS} y a la presencia de carga en el aislante Q_{INS} y en los estados de intercara Q_{it} (ecuación 2.48). El efecto de la carga Q_{INS} depende, a su vez, de la permitividad del aislante y de su distribución espacial (ecuaciones 2.42, 2.43 y 2.44).

Muestra	$\alpha=2x/(2x+3y)$	Sin tratamiento térmico				Recocido <i>forming gas</i> , 430 °C			
		V_{FB} (V)	ΔV_{FB} (V)	$D_{it,min}$ $\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$	D_{it1} $\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$	V_{FB} (V)	ΔV_{FB} (V)	$D_{it,min}$ $\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$	D_{it1} $\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$
R5.0Q0b	0.05	2.6	-0.7	1.1×10^{12}	2.9×10^{12}	-1.8	-0.2	1.0×10^{11}	3.4×10^{11}
R5.0Q0.41b	0.23	2.4	-1.8	1.6×10^{12}	4.7×10^{12}	-2.5	-0.06	2.4×10^{11}	8.2×10^{11}
R5.0Q0.61b	0.41	6.5	-1.8	1.7×10^{12}	5.3×10^{12}	-3.2	-0.03	2.3×10^{11}	6.7×10^{11}
R5.0Q0.95b	0.66	10.9	-4.8	2.8×10^{12}	11×10^{12}	-7.8	-0.05	4.0×10^{11}	15×10^{11}
R5.0Q5.0b	1	-6.8	-0.9	3.3×10^{12}	5.1×10^{12}	-5.8	-0.1	4.7×10^{11}	8.2×10^{11}

Tabla VI.1 Resultados de las medidas C-V de alta frecuencia para las muestras sin recocer y sometidas a un recocido en atmósfera de *forming gas*, a 430 °C, durante 20 minutos:

V_{FB} = Tensión de bandas planas.

ΔV_{FB} = Desplazamiento de la tensión de bandas planas en el ciclo de medida de acumulación a inversión y de inversión a acumulación.

$D_{it,min}$ = Valor mínimo de la densidad superficial de estados de intercara.

D_{it1} = Valor de la densidad superficial de estados de intercara para $E - E_{Fi} = -0.1$ eV.

En el caso de Q_{it} , por definición, está concentrada en la intercara y su efecto depende del espesor del aislante y de su permitividad (en la práctica, de su capacidad por unidad de superficie).

La permitividad del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ disminuye considerablemente al cambiar la composición desde nitruro a óxido. (De acuerdo con nuestros resultados, obtenidos a partir de la capacidad en acumulación y del espesor del aislante, determinado por elipsometría, la permitividad relativa cambia desde $\epsilon_r = 6.4$ para el nitruro (muestra R5.0Q0b) hasta $\epsilon_r = 3.8$ para el óxido (muestra R5.0Q5.0b). Por lo tanto, la variación de V_{FB} en función de la composición puede ser debida, al menos en parte, a la variación de ϵ_r .

Para calcular la carga en el aislante Q_{INS} a partir de V_{FB} aparecen dos dificultades: no conocemos su distribución espacial ni la contribución debida a Q_{it} . Suponiendo que Q_{INS} está concentrada en la intercara aislante/semiconductor, obtenemos a partir de 2.48:

$$Q_{INS} + Q_{it} = C_{INS}(\phi_{MS} - V_{FB}) \quad [6.4]$$

donde Q_{INS} es la carga atrapada en el aislante por unidad de superficie, Q_{it} la carga de los estados de intercara, C_{INS} la capacidad del aislante por unidad de superficie, ϕ_{MS} es la diferencia de función de trabajo entre el metal y el semiconductor y V_{FB} es la tensión de bandas planas.

Puesto que el efecto de Q_{it} se suma al de Q_{INS} y no podemos distinguirlos con las medidas realizadas, por simplicidad, en lo sucesivo vamos a hablar simplemente de carga en el aislante Q_{INS} , incluyendo aquí también la carga de la intercara.

El metal del electrodo de puerta utilizado es Al y el semiconductor es Si tipo n, con un dopado aproximado de 10^{15} cm^{-3} . Para estos materiales $\phi_{MS} = -0.34 \text{ V}$.⁶

La tabla VI.2 muestra el valor de la carga en el aislante estimada a partir de la ecuación 6.4 (expresada como Q_{INS}/q_e ; $q_e = \text{carga del electrón} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$). Se muestran los resultados de las muestras sin recocer y de las muestras sometidas al tratamiento de *forming gas*. Se incluye también la variación de carga (ΔQ_{INS}) asociada al desplazamiento de la tensión de bandas planas (ΔV_{FB}): $\Delta Q_{INS} = -C_{INS} \Delta V_{FB}$; y la diferencia de carga entre las muestras sin recocer y las muestras recocidas en atmósfera de *forming gas* ($Q_{INS,FG} - Q_{INS}$).

Muestra	α	Sin tratamiento térmico		Recocido <i>forming gas</i>		$\frac{Q_{\text{INS,FG}} - Q_{\text{INS}}}{q_e}$ ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)
		Q_{INS}/q_e ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	$\Delta Q_{\text{INS}}/q_e$ ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	$Q_{\text{INS,FG}}/q_e$ ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	$\Delta Q_{\text{INS,FG}}/q_e$ ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	
R5.0Q0b	0.05	- 9.8	+ 2.3	+ 4.4	+ 0.59	+ 14
R5.0Q0.41b	0.23	- 6.9	+ 4.6	+ 5.0	+ 0.14	+ 12
R5.0Q0.61b	0.41	- 15	+ 3.8	+ 5.5	+ 0.06	+ 20
R5.0Q0.95b	0.66	- 20	+ 8.4	+ 12	+ 0.08	+ 32
R5.0Q5.0b	1	+ 11	+ 1.4	+ 8.7	+ 0.16	- 2.3

Tabla VI.2 Estimación de la carga en el aislante (Q_{INS}) a partir de la tensión de bandas planas (tabla VI.1) y la ecuación 6.4, para muestras sin recocer y sometidas a un tratamiento en atmósfera de *forming gas*, a 430 °C, durante 20 minutos.

La columna ΔQ_{INS} corresponde a la variación de Q_{INS} asociada a ΔV_{FB} .

La tendencia general es que la magnitud de la carga atrapada aumenta a medida que la composición cambia de nitruro a óxido, aunque el nitruro presenta una mayor cantidad de carga que la muestra R5.0Q0.41b. Sin embargo, el óxido (muestra R5.0Q5.0b) presenta un comportamiento totalmente distinto, con un cambio en el signo de la carga atrapada.

Los principales defectos de volumen en el nitruro de silicio y en el óxido de silicio son el enlace colgante de Si (centro K en el nitruro, con estructura $\text{N}_3\equiv\text{Si}\uparrow$; y centro E' en el óxido, con estructura $\text{O}_3\equiv\text{Si}\uparrow$) y el enlace colgante de N (N DB).

Estos defectos tienen tres posibles estados de carga: positiva, cuando no hay ningún electrón en el orbital desapareado; neutra, cuando hay un electrón; y negativa cuando hay dos. El estado neutro, como hemos visto en los capítulos 4 y 5, puede detectarse mediante EPR. En el caso del centro E', existen distintas variantes, algunas de las cuales presentan actividad paramagnética con estado de carga positiva.⁷ La estructura descrita corresponde a la estructura básica más frecuente, o centro E'_s.

Los estados de energía asociados al enlace colgante de N se sitúan ligeramente por encima del techo de la banda de valencia del nitruro de silicio, mientras que los estados asociados al centro K se encuentran aproximadamente en el centro del *gap*.^{8,9} Por otra parte, como ya se comentó en el capítulo anterior, el estado con carga negativa del centro K es más estable que el estado neutro. En otras palabras, la energía necesaria para arrancar

un electrón del estado doblemente ocupado (negativo) es mayor que para arrancar el electrón del estado neutro.¹⁰ Este comportamiento se evidencia en experimentos de inyección de electrones, en los que en el nitruro se observa una disminución de la señal de EPR asociada al centro K, como consecuencia del atrapamiento de electrones en este centro, de modo que pasa al estado negativo diamagnético. Este comportamiento, por el contrario, no se observa para el centro E' en el óxido.¹⁰

En definitiva, tanto el centro K como el N DB presentan una cierta capacidad o incluso facilidad para atrapar carga negativa, que no se observa en el centro E'.

Teniendo en cuenta estos resultados, se sugiere la posibilidad de que la carga negativa observada en el nitruro y en el oxinitruro esté vinculada a la presencia de estos defectos (centro K y N DB). En el caso del óxido, el defecto dominante es el centro E', que tiene mayor facilidad para ceder electrones que para atraparlos,¹⁰ y por lo tanto es razonable que la carga atrapada tenga signo positivo.

En cuanto al aumento de carga observado al aumentar el parámetro de composición α (es decir, al aumentar el contenido de O), en el capítulo 4, en el apartado correspondiente a las medidas de EPR (apartado 4.4), se encontró una señal en muestras de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ de composición intermedia que, teniendo en cuenta el valor de g asociado, se atribuyó al enlace colgante de N (figura 4.15b). Esta conclusión se basó también en los resultados de He *et al.*¹¹ que observan señales similares a las del N DB en oxinitruros con $\alpha > 0.3$, con una tendencia a aumentar en intensidad al aumentar el contenido de O, pero que desaparecen en el óxido.

Aunque intuitivamente parece razonable que en el nitruro, al tener un mayor contenido de N, la concentración de enlaces colgantes de N sea mayor, debe tenerse en cuenta que el O tiene número de coordinación dos y el N tres, de modo que si un átomo de N sustituye a uno de O en una red de composición y estructura cercana al óxido, es muy probable que tenga uno de sus posibles enlaces no saturado; es decir, queda un enlace colgante de N.

Es posible que la mayor carga negativa observada al aumentar α esté relacionada con una mayor concentración de enlaces colgantes de N en estas muestras.

En la tabla VI.2 se observa también que la variación de carga ΔQ_{INS} debida al atrapamiento de carga positiva al aplicar tensiones de puerta negativas es mayor cuanto mayor es la carga negativa original en el aislante (excepto en el caso de la muestra

R5.0Q0.41b). Cualquiera de los centros observados (centro K, centro E' y N DB) puede atrapar huecos (ceder electrones) cuando se encuentra en su estado de carga negativa o neutro. Lógicamente, el atrapamiento será mayor cuanto mayor es el número de estados con carga negativa. En el caso del óxido, en que predomina el estado positivo, el atrapamiento de carga es menor.

También debe tenerse en cuenta la contribución de la carga de los estados de intercara Q_{it} . En el caso del óxido, como ya se ha comentado anteriormente, el defecto $\text{O}_3\equiv\text{Si}\uparrow$ da lugar a estados donores en la banda de conducción que en equilibrio están desocupados y por tanto tienen carga positiva. Este comportamiento es coherente con el valor positivo de Q_{INS} en el óxido, aunque no podemos determinar si esta carga es debida a estados de la intercara o a carga en el volumen.

Si la carga negativa en el oxinitruro fuera debida a estados de intercara, tendrían que ser estados aceptores ocupados en equilibrio; es decir, situados por debajo del nivel de Fermi. Tanto la densidad de estados de intercara como la carga negativa en el aislante aumentan al aumentar el parámetro α , lo cual sería compatible con una posible influencia de los estados de intercara en el valor de Q_{INS} del $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$. No obstante, para establecer con certeza el efecto de los estados de intercara en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, sería necesario conocer su carácter donador o aceptor y su posición en el *gap* del silicio.

6.3.2. MEDIDAS C-V DE ALTA FRECUENCIA EN MUESTRAS RECOCIDAS EN ATMÓSFERA DE *FORMING GAS*

Tras la metalización y caracterización C-V de las muestras (resultados del apartado anterior), estas mismas muestras se sometieron a un recocido en atmósfera de *forming gas*, a 430 °C, durante 20 minutos.

En las figuras 6.8 y 6.9 se representan, respectivamente, las características C-V de alta frecuencia y la distribución de la densidad de estados de intercara D_{it} correspondiente. En algunas muestras no se alcanza una situación de inversión clara, con un valor estable de la capacidad, sino que la capacidad sigue disminuyendo al aumentar la polarización negativa. Debido a esto, la evaluación de D_{it} puede tener un cierto error asociado. Los valores de V_{FB} , desplazamiento de V_{FB} asociado al atrapamiento de carga, mínimo de D_{it} y carga en el aislante se muestran en las tablas VI.1 y VI.2.

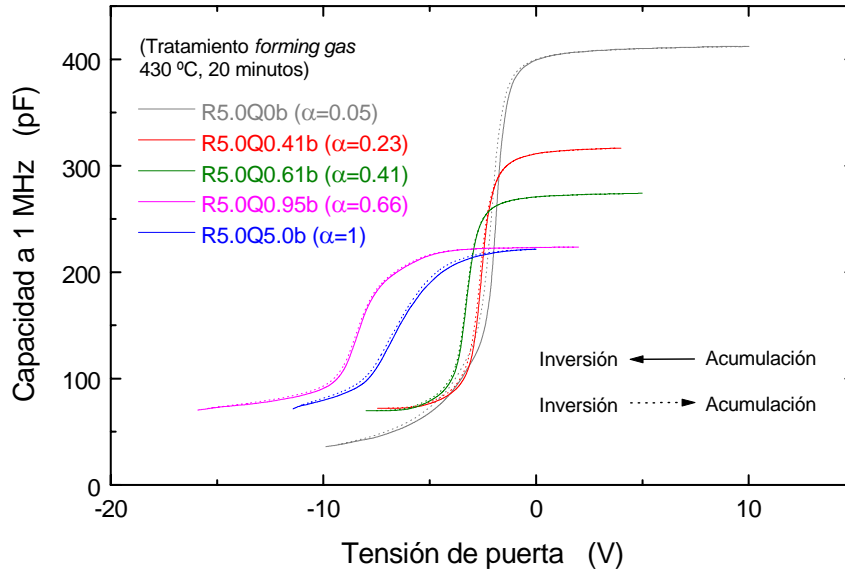


Figura 6.8. Características de capacidad de alta frecuencia (1 MHz) frente a la tensión de puerta para las muestras de la figura 6.6, tras someterlas a un recocido en atmósfera de *forming gas*, a 430 °C, durante 20 minutos. El ciclo de medida consiste en medidas desde acumulación a inversión (línea continua) y de inversión a acumulación (línea discontinua).

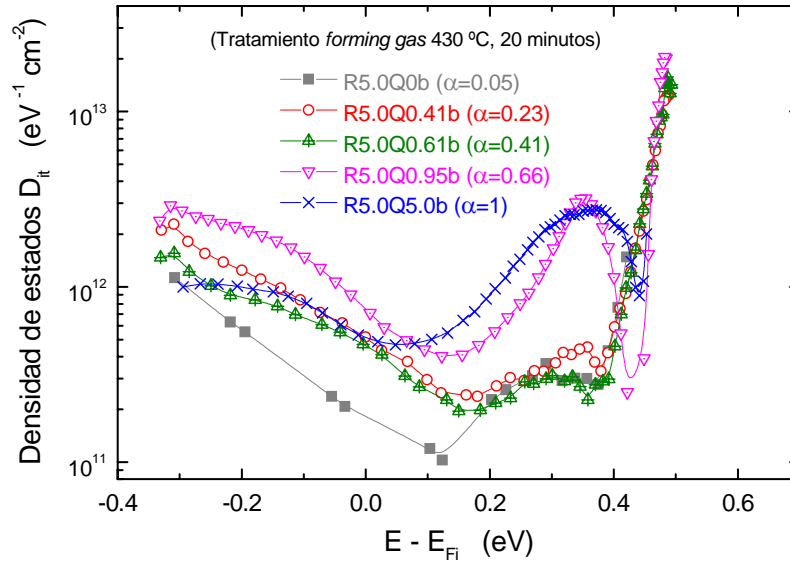


Figura 6.9. Distribución energética de la densidad superficial de estados de intercara, obtenida a partir de las medidas C-V de alta frecuencia para las muestras sometidas al recocido en atmósfera de *forming gas*.

Se observa que el tratamiento térmico tiene varios efectos en las características de las estructuras MIS.

En primer lugar, la tensión de bandas planas en todas las muestras recocidas es negativa. En el caso del óxido, la tensión de bandas planas disminuye (en módulo), lo cual significa que se produce una disminución de la carga en el aislante o de la carga en los estados de intercara.

En el caso del nitruro y de las muestras de composición intermedia, la magnitud de la carga en el aislante también disminuye como consecuencia del recocido, pero además se produce un cambio de signo. Los valores más altos de Q_{INS} siguen correspondiendo a las muestras de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ de composición más cercana al óxido.

Se observa también que el desplazamiento de V_{FB} al medir de inversión a acumulación con respecto a la medida de acumulación a inversión, es mucho menor en las muestras recocidas que en las muestras sin recocer.

El desplazamiento de V_{FB} lo hemos atribuido al atrapamiento en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ de huecos procedentes del semiconductor al aplicar tensiones de puerta negativas elevadas. Este atrapamiento se produce si existen estados ocupados por electrones en el aislante (centros K, E' o N DB en estado neutro o negativo). De acuerdo con el valor de Q_{INS} estimado para las muestras recocidas, positivo en vez de negativo, el recocido tiene un efecto de eliminación de estados con carga negativa; incluso es posible que de formación de estados con carga positiva, de modo que el número de estados con capacidad para aceptar un hueco disminuye notablemente y el efecto de atrapamiento de carga positiva es mucho menor.

También se observa una disminución de la densidad de estados de intercara D_{it} de aproximadamente un orden de magnitud.

La disminución de la carga en el aislante y de la densidad de estados de intercara como consecuencia de tratamientos de recocido en distintas atmósferas es conocido para óxido, nitruro y oxinitruro de silicio.^{3,5,6,12,13,14,15} La disminución de estados de intercara normalmente se atribuye a la reconstrucción de la red como consecuencia del tratamiento térmico o a la pasivación con H de enlaces colgantes. En este caso, el H puede proceder de la atmósfera de recocido, (normalmente si se utiliza H_2 o *forming gas*), o de moléculas de agua adsorbidas entre el aislante y el contacto de Al.³ El mecanismo de pasivación de enlaces a partir del H procedente del *forming gas* es la causa más probable de la

disminución de D_{it} observada en nuestras muestras. No obstante, veremos a continuación que otros tratamientos térmicos, sin introducir H en el ambiente de recocido, tienen efectos similares.

El resultado más llamativo es el cambio de signo de V_{FB} para las muestras recocidas. Debe tenerse en cuenta que el valor de V_{FB} depende, no solo de la carga fija o atrapada en el aislante, sino también de la carga asociada a los estados de intercara. El valor estimado de Q_{INS} que se muestra en la tabla VI.2 incluye todos los efectos. La modificación de V_{FB} y Q_{INS} observada puede deberse a la eliminación de carga negativa fija en el aislante, a la eliminación de estados aceptores en la intercara o a una combinación de ambos mecanismos. La disminución de D_{it} observada es compatible con la segunda posibilidad, aunque no nos es posible establecer con exactitud el mecanismo involucrado en la modificación de V_{FB} producida por el recocido en atmósfera de *forming gas*.

6.3.3. MEDIDAS C-V DE ALTA FRECUENCIA EN MUESTRAS SOMETIDAS A TRATAMIENTOS DE RTA

En este apartado se estudia el efecto de tratamientos de recocido rápido (RTA) en las muestras R5.0Q0.41b ($\alpha \approx 0.23$) y R5.0Q0.95b ($\alpha \approx 0.66$). Las muestras utilizadas en este apartado son las mismas que se caracterizaron mediante SPV (apartado 6.2.2), excepto la muestra sin recocer, tras evaporar contactos de aluminio. El tratamiento RTA es anterior a la metalización. Las figuras 6.10a y 6.10b muestran las características C-V de alta frecuencia (1 MHz) de estas muestras para distintas temperaturas de recocido. En las muestras recocidas no se alcanza con claridad el estado de inversión, sino que la capacidad sigue disminuyendo para tensiones de puerta negativas mayores, igual que se observa en algunas de las muestras sometidas al recocido en atmósfera de *forming gas*. Debido a esto, la evaluación de la densidad de estados D_{it} puede tener asociada cierta inexactitud.

La distribución de estados de intercara D_{it} obtenida a partir de las características C-V de alta frecuencia se muestra en las figuras 6.11a y 6.11b.

En la tabla VI.3 se resumen los parámetros más representativos de la caracterización eléctrica de las muestras recocidas (tensión de bandas planas V_{FB} , desplazamiento de V_{FB} al medir de acumulación a inversión y de inversión a acumulación y mínimo de la densidad de estados de intercara).

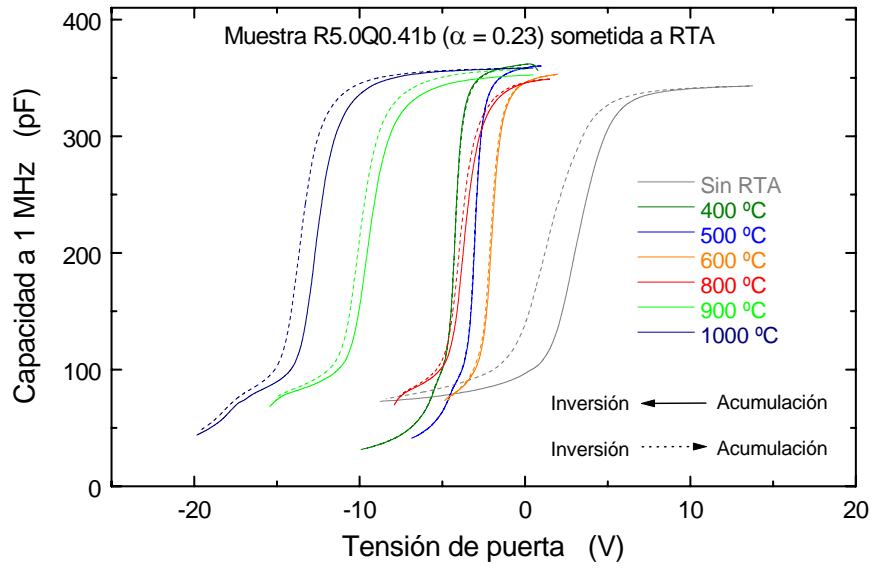


Figura 6.10a. Características de capacidad de alta frecuencia (1 MHz) frente a la tensión de puerta para la muestra R5.0Q0.41b ($\alpha = 0.23$) sometida a RTA a distintas temperaturas. El ciclo de medida consiste en medidas desde acumulación a inversión (línea continua) y de inversión a acumulación (línea discontinua).

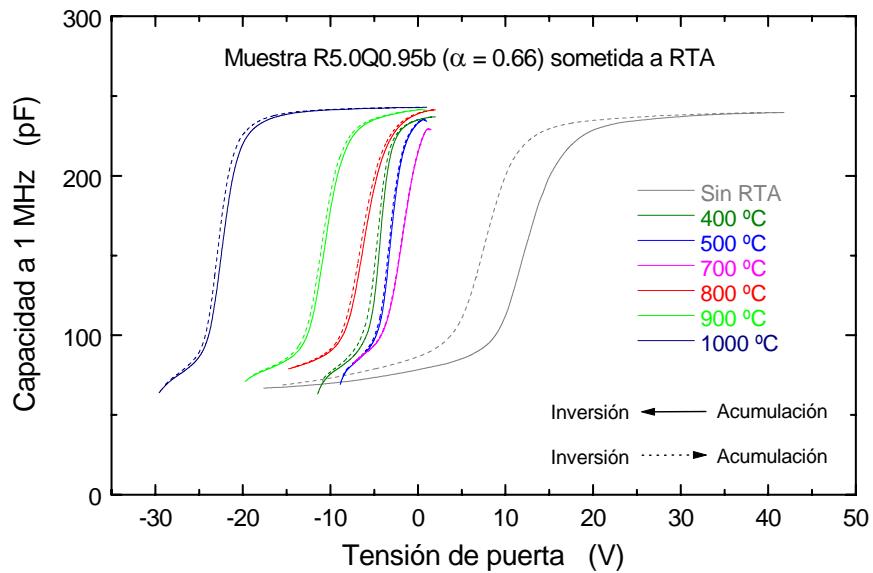


Figura 6.10b. Características de capacidad de alta frecuencia (1 MHz) frente a la tensión de puerta para la muestra R5.0Q0.95b ($\alpha = 0.66$) sometida a RTA a distintas temperaturas. El ciclo de medida consiste en medidas desde acumulación a inversión (línea continua) y de inversión a acumulación (línea discontinua).

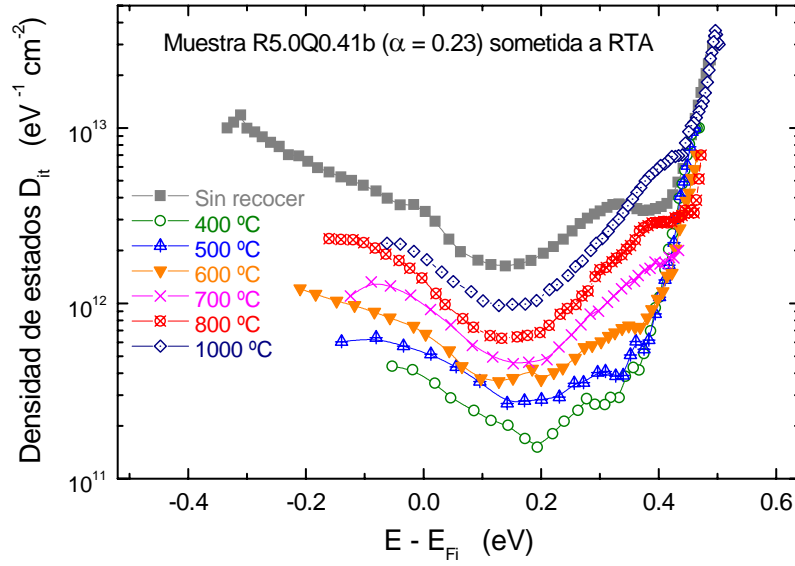


Figura 6.11a. Distribución energética de la densidad superficial de estados de intercara, obtenida a partir de las medidas C-V de alta frecuencia, para la muestra R5.0Q0.41b sometida a RTA a distintas temperaturas.

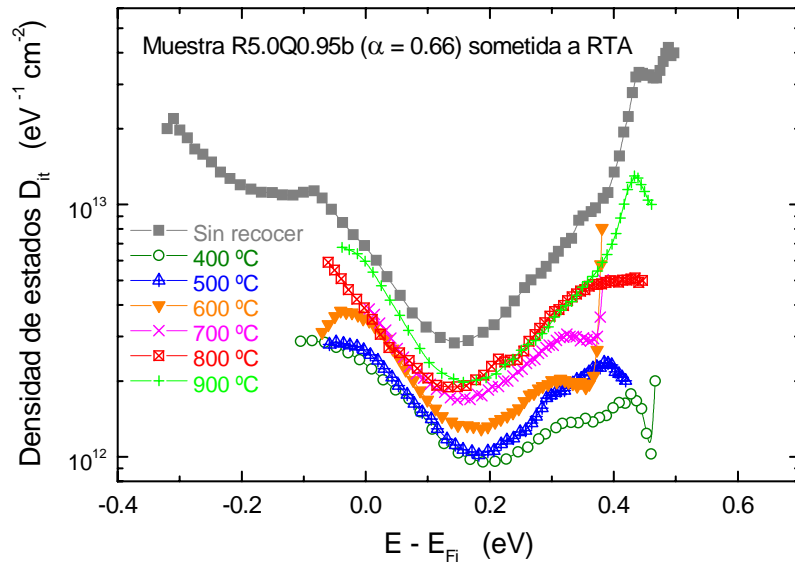


Figura 6.11b. Distribución energética de la densidad superficial de estados de intercara, obtenida a partir de las medidas C-V de alta frecuencia, para la muestra R5.0Q0.95b sometida a RTA a distintas temperaturas.

Muestra R5.0Q0.41b ($\alpha = 0.23$)						
Temperatura de RTA (°C)	Sólo RTA			RTA + <i>forming gas</i>		
	V_{FB} (V)	ΔV_{FB} (V)	$D_{\text{it,min}}$ ($\text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	V_{FB} (V)	ΔV_{FB} (V)	$D_{\text{it,min}}$ ($\text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$)
Sin RTA	+2.4	-1.8	1.6×10^{12}	-2.5	-0.06	2.4×10^{11}
400	-4.2	+0.01	1.5×10^{11}	-1.9	-0.01	7.9×10^{10}
500	-3.0	-0.01	2.7×10^{11}	-1.9	-0.01	9.7×10^{10}
600	-2.0	-0.07	3.6×10^{11}	-1.9	-0.01	1.1×10^{11}
700	-1.9	-0.03	4.5×10^{11}	-2.2	-0.01	1.6×10^{11}
800	-3.7	-0.3	6.3×10^{11}	-3.2	-0.03	2.1×10^{11}
900	-9.0	-0.4	1.3×10^{12}	-4.5	-0.07	6.4×10^{11}
1000	-11	-0.4	9.7×10^{11}	-8.2	-0.06	-

Muestra R5.0Q0.95b ($\alpha = 0.66$)						
Temperatura de RTA (°C)	Sólo RTA			RTA + <i>forming gas</i>		
	V_{FB} (V)	ΔV_{FB} (V)	$D_{\text{it,min}}$ ($\text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	V_{FB} (V)	ΔV_{FB} (V)	$D_{\text{it,min}}$ ($\text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$)
Sin RTA	+11	-4.8	2.8×10^{12}	-7.8	-0.05	4×10^{11}
400	-4.2	-0.3	9.6×10^{11}	-3.2	-0.01	1.8×10^{11}
500	-2.9	-0.2	1.0×10^{12}	-3.5	-0.01	2.0×10^{11}
600	-0.9	-0.1	1.3×10^{12}	-3.8	-0.01	$\approx 4 \times 10^{11}$
700	-1.3	-0.1	1.7×10^{12}	-5.1	-0.02	$\approx 7 \times 10^{11}$
800	-7.3	-0.7	1.9×10^{12}	-10	-0.05	$\approx 9 \times 10^{11}$
900	-10	-0.4	2.0×10^{12}	-12	-0.04	$\approx 1 \times 10^{12}$
1000	-22	-0.5	1.3×10^{12}	-23	+0.2	-

Tabla VI.3 Resultados de las medidas C-V de alta frecuencia para las muestras R5.0Q0.41b y R5.0Q0.95b, sometidas a RTA a distintas temperaturas y a un posterior recocido en atmósfera de *forming gas*, a 430 °C, durante 20 minutos.

V_{FB} = Tensión de bandas planas.

ΔV_{FB} = Desplazamiento de la tensión de bandas planas en el ciclo de medida de acumulación a inversión y de inversión a acumulación.

$D_{\text{it,min}}$ = Valor mínimo de la densidad superficial de estados de intercara.

También se incluyen los resultados de estas mismas muestras tras someterlas a un tratamiento de recocido en atmósfera de *forming gas* posterior a la evaporación de contactos, cuyo efecto se discutirá en el siguiente apartado.

El efecto del RTA es muy similar al del tratamiento de *forming gas* que se discutió en el apartado anterior.

En las dos muestras estudiadas se observa que para todas las temperaturas de recocido utilizadas (entre 400 °C y 1000 °C) V_{FB} pasa de ser positivo en la muestra sin recocer, a tomar un valor negativo, aunque su magnitud depende claramente de la temperatura de RTA. Hasta temperaturas de recocidos medias (600 °C – 700 °C) V_{FB} disminuye al aumentar la temperatura de recocido, hasta alcanzar un valor mínimo. Para temperaturas de recocido superiores V_{FB} aumenta.

La densidad de estados de intercara también disminuye con el RTA, aunque los valores de D_{it} más bajos se obtienen para $T = 400$ °C y no para la temperatura en que se alcanza el mínimo de V_{FB} . El desplazamiento de V_{FB} al medir de acumulación a inversión y de inversión a acumulación también disminuye notablemente tras el RTA. Para todas las temperaturas de recocido ΔV_{FB} se mantiene en valores bajos, aunque tiende a aumentar para las temperaturas más altas.

En las figuras 6.12a y 6.12b se muestra el mínimo de la densidad de estados de intercara $D_{it,min}$ y el módulo de la tensión de bandas planas en función de la temperatura de recocido para las muestras R5.0Q0.41b y R5.0Q0.95b. (Se muestran también los resultados tras someter a estas muestras al tratamiento en atmósfera de *forming gas*).

Aunque los tratamientos RTA se han llevado a cabo en atmósfera de argón, de modo que no hay hidrógeno presente en la atmósfera, en capítulos anteriores hemos visto que las películas depositadas contienen una cierta cantidad de H en forma de enlaces Si-H y N-H y como H no ligado. En el capítulo anterior vimos también que para temperaturas de recocido bajas se observa un aumento de las concentraciones de enlaces Si-H y N-H con respecto a las muestras sin recocer (figuras 5.3 y 5.4).

Estos resultados, junto con la similitud de los efectos en las características C-V del tratamiento en atmósfera de *forming gas* y del RTA, sugieren que los mecanismos involucrados en ambos procesos son los mismos: relajación térmica y pasivación de defectos con H.

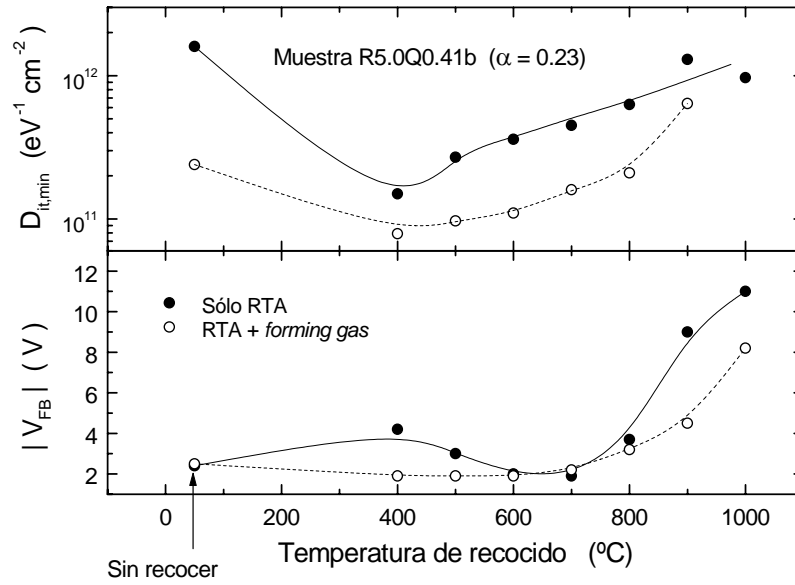


Figura 6.12a. Mínimo de la densidad de estados de intercara $D_{it,min}$ y valor absoluto de la tensión de bandas planas $|V_{FB}|$ en función de la temperatura de RTA para la muestra R5.0Q0.41b. Se muestran también los resultados obtenidos tras realizar un tratamiento térmico en atmósfera de *forming gas* posterior al RTA.

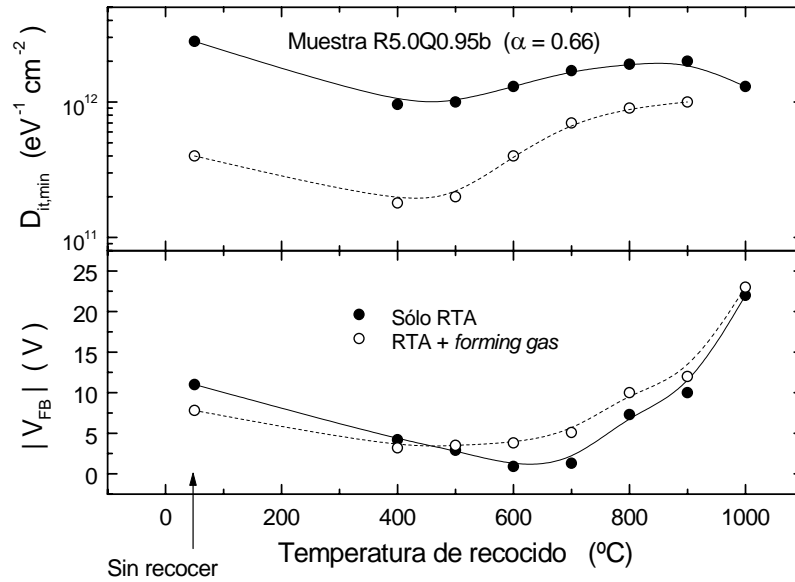


Figura 6.12b. Mínimo de la densidad de estados de intercara $D_{it,min}$ y valor absoluto de la tensión de bandas planas $|V_{FB}|$ en función de la temperatura de RTA para la muestra R5.0Q0.95b. Se muestran también los resultados obtenidos tras realizar un tratamiento térmico en atmósfera de *forming gas* posterior al RTA.

La degradación de las características para las temperaturas de recocido más elevadas se debe a la eliminación del H presente en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, con la consiguiente aparición de nuevos defectos.

Es interesante el hecho de que el signo de V_{FB} (y por tanto el signo de la carga atrapada en el aislante y la carga asociada a los estados de intercara) es distinto en las muestras sin recocer y en las muestras recocidas a temperaturas elevadas. Este resultado implica que tras el recocido, acompañado de la eliminación de H, los defectos resultantes no son exactamente los mismos que tenía la muestra originalmente.

Es difícil establecer cuál sería la temperatura de recocido óptima. Desde el punto de vista de la tensión de bandas planas, la mínima carga atrapada corresponde a temperaturas entre 600 °C y 700 °C. Este resultado está en buen acuerdo con los obtenidos por este mismo grupo en trabajos anteriores sobre nitruro de silicio¹² y con la evolución de la concentración de defectos paramagnéticos que se estudió en el capítulo anterior, con un mínimo justamente para temperaturas de recocido entre 600 °C y 700 °C para las muestras depositadas con $R = 5$ (figura 5.13b).

Los valores de la densidad de estados de intercara obtenidos sugieren, sin embargo, que la temperatura óptima de recocido (valores mínimos de D_{it}) es de 400 °C. Debe tenerse en cuenta que estos datos se han obtenido utilizando el método de alta frecuencia y que las características C-V no alcanzan claramente el estado de inversión, de modo que hay una incertidumbre asociada a estos resultados.

6.3.4. MEDIDAS C-V DE ALTA FRECUENCIA EN MUESTRAS SOMETIDAS A TRATAMIENTOS DE RTA Y POSTERIOR RECOCIDO EN ATMÓSFERA DE FORMING GAS

Una vez realizadas las medidas del efecto del RTA, estas mismas muestras se sometieron a un recocido en atmósfera de *forming gas*, a 430 °C, durante 20 minutos. Los resultados de las características C-V de alta frecuencia se muestran en la tabla VI.3 En estas medidas no se alcanzó el estado de inversión y la evaluación de D_{it} debe considerarse como una estimación.

En las figuras 6.12a y 6.12b se comparan el mínimo de la densidad de estados $D_{it,min}$ y el valor absoluto de la tensión de bandas planas $|V_{FB}|$ obtenidos tras someter a las muestras solo al tratamiento RTA y tras someterlas a la combinación RTA + *forming gas*.

En ambas muestras, el recocido en atmósfera de *forming gas* posterior al RTA reduce la densidad de defectos de intercara, de modo que la combinación de los dos tratamientos (RTA + *forming gas*) da lugar a los valores más bajos de D_{it} .

El comportamiento de V_{FB} es llamativo. La evolución de V_{FB} con la temperatura de RTA, cambia al realizarse el tratamiento de *forming gas*. Antes de este segundo recocido se observa un mínimo de V_{FB} , mientras que tras el recocido V_{FB} aumenta (en módulo) de forma continua al aumentar la temperatura de recocido (excepto la muestra sin recocer). Además, en el caso de la muestra R5.0Q0.41b, el recocido de *forming gas* tiene como resultado, en general, una disminución (en módulo) de V_{FB} , mientras que en la muestra R5.0Q0.95b ocurre lo contrario.

Es de esperar que el recocido en atmósfera de *forming gas* dé lugar a la incorporación del H presente en la atmósfera a la película, en forma de enlaces que saturen enlaces colgantes en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, especialmente en aquellas muestras recocidas a alta temperatura, en las que parte del H se elimina durante el RTA. Para explicar los resultados obtenidos sería necesario conocer con detalle la naturaleza de los defectos en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, tanto en el interior del material como en la intercara y qué contribución tienen en la tensión de bandas planas V_{FB} . El comportamiento diferente de las muestras R5.0Q0.41b y R5.0Q0.95b puede estar relacionado con la composición, que influye en el comportamiento de los defectos. Por ejemplo, el enlace colgante de Si, que es uno de los defectos más importantes en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$, se comporta de distinta manera en el nitruro (centro K) que en el óxido (centro E'), como ya se ha explicado anteriormente.¹⁰

6.4. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z/\text{Si}$ MEDIANTE MEDIDAS C-V. (MÉTODO DE ALTA Y BAJA FRECUENCIA)

Las muestras utilizadas para realizar las medidas de alta y baja frecuencia se depositaron con espesores en torno a 500 Å y el área de los contactos de puerta es aproximadamente de 0.11 mm². Tras la evaporación de los contactos, estas muestras se sometieron a un tratamiento de recocido en atmósfera de argón, a 300 °C, durante 20 minutos.

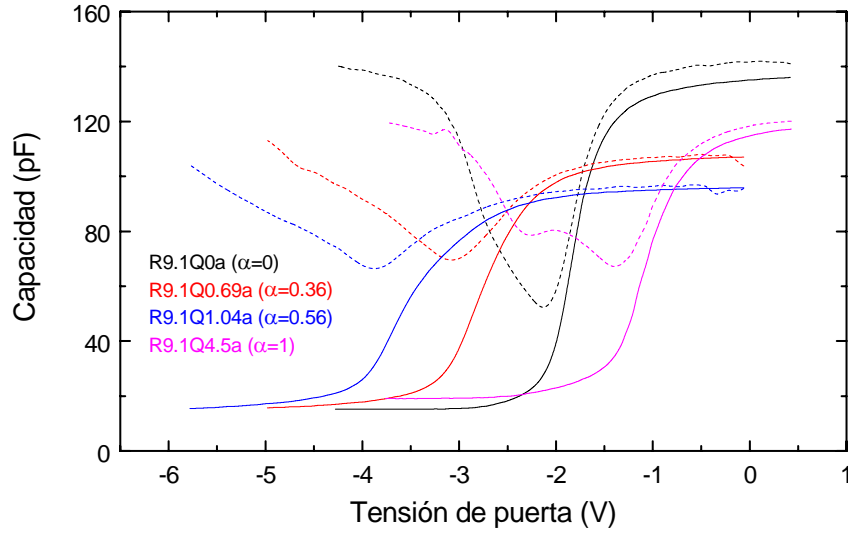


Figura 6.13a. Características C-V de alta frecuencia (línea continua) y cuasiestática (línea discontinua) para muestras de SiO_xN_yH_z de distinta composición (serie R9.1), sometidas a un recocido en atmósfera de Ar, a 300 °C, durante 20 minutos, posterior a la evaporación de contactos.

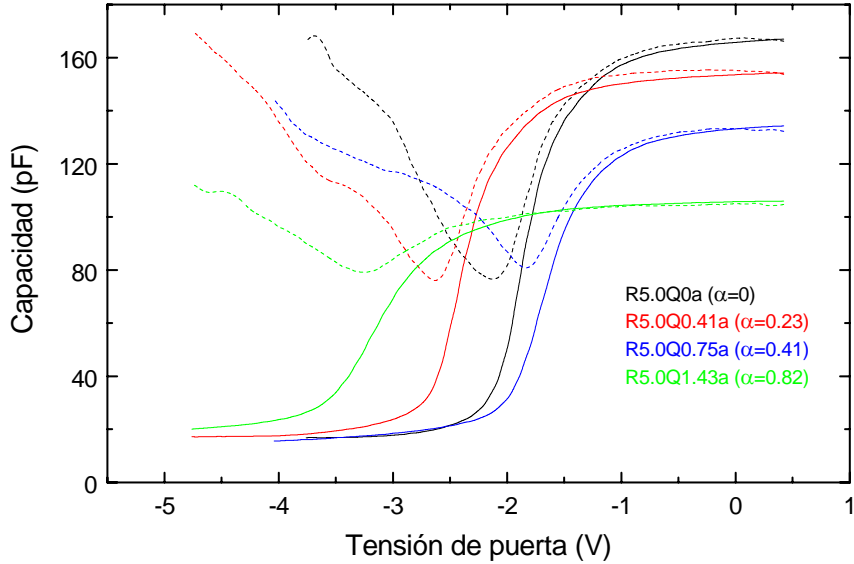


Figura 6.13b. Características C-V de alta frecuencia (línea continua) y cuasiestática (línea discontinua) para muestras de SiO_xN_yH_z de distinta composición (serie R5.0), sometidas a un recocido en atmósfera de Ar, a 300 °C, durante 20 minutos, posterior a la evaporación de contactos.

Las figuras 6.13a y 6.13b muestran las características de capacidad a alta frecuencia (1MHz) y cuasiestática frente a la tensión de puerta, para muestras de distinta composición. En algunas muestras, la curva cuasiestática en la zona de inversión no alcanza un valor constante, sino que sigue aumentando, debido a corrientes de fugas.

En las figuras 6.14a y 6.14b se muestra la distribución energética de la densidad de estados de intercara obtenida a partir de las características de alta y baja frecuencia.

La figura 6.15 muestra las características de alta frecuencia de muestras de distintas composiciones, correspondientes a un ciclo de medida de acumulación a inversión y de inversión a acumulación.

En la tabla VI.4 se indican los parámetros más importantes de la caracterización C-V (tensión de bandas planas V_{FB} , desplazamiento de V_{FB} al medir de inversión a acumulación con respecto al valor de la medida de acumulación a inversión ΔV_{FB} , mínimo de la densidad de estados de intercara $D_{it,min}$ y carga en el aislante y en los estados de intercara Q_{INS} estimada a partir de la ecuación 6.4).

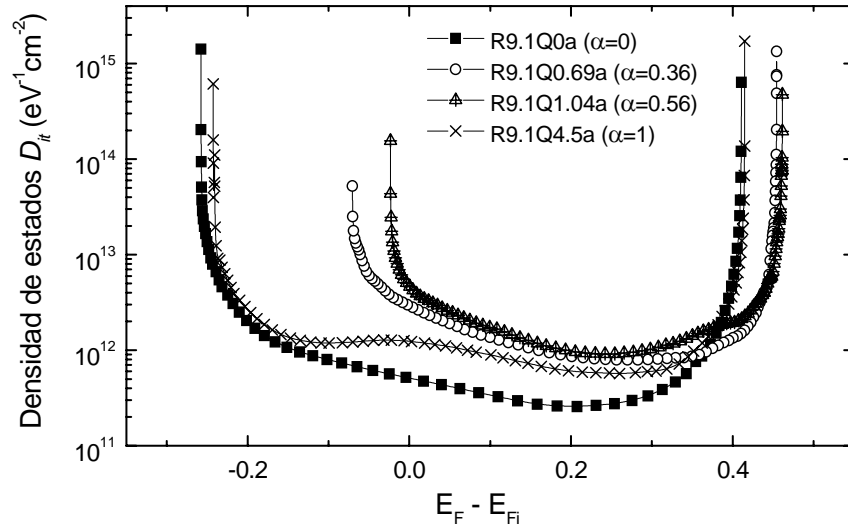


Figura 6.14a. Distribución energética de la densidad superficial de estados de intercara D_{it} obtenida utilizando el método de alta y baja frecuencia, para muestras de distinta composición (serie R9.1), sometidas a un recocido en atmósfera de Ar, a 300 °C, durante 20 minutos, posterior a la evaporación de contactos.

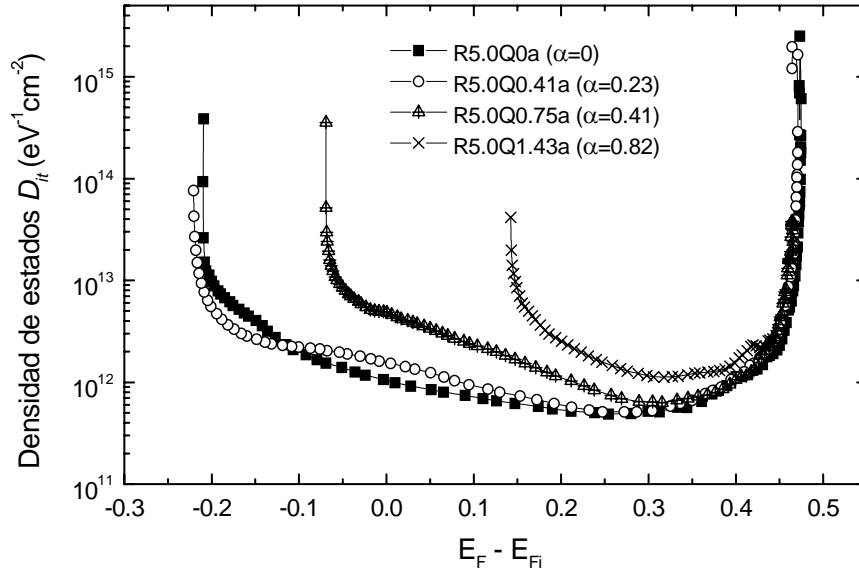


Figura 6.14b. Distribución energética de la densidad superficial de estados de intercara D_{it} obtenida utilizando el método de alta y baja frecuencia, para muestras de distinta composición (serie R5.0), sometidas a un recocido en atmósfera de Ar, a 300 °C, durante 20 minutos, posterior a la evaporación de contactos.

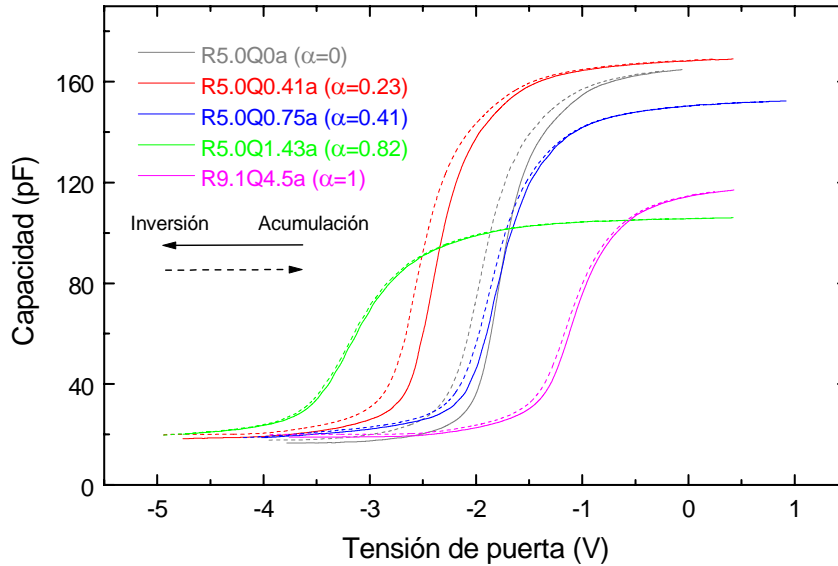


Figura 6.15. Características C-V de alta frecuencia, medidas de acumulación a inversión (línea continua) y de inversión a acumulación (línea discontinua) para muestras de distinta composición, sometidas a un recocido en atmósfera de Ar, a 300 °C, durante 20 minutos, posterior a la evaporación de contactos.

Muestra	α	V_{FB} (V)	ΔV_{FB} (V)	$D_{it,min}$ ($\text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	Q_{INS} / q_e (cm^{-2})
R9.1Q0a	≈ 0	-1.9	–	2.6×10^{11}	1.2×10^{12}
R5.0Q0a	≈ 0	-1.9	-0.22	4.9×10^{11}	1.4×10^{12}
R5.0Q0.41a	0.23	-2.5	-0.15	5.1×10^{11}	2.0×10^{12}
R9.1Q0.69a	0.36	-2.9	–	8.0×10^{11}	1.5×10^{12}
R5.0Q0.75	0.41	-1.9	-0.07	6.3×10^{11}	1.3×10^{12}
R9.1Q1.04	0.56	-3.6	–	9.1×10^{11}	1.7×10^{12}
R5.0Q1.43	0.82	-3.3	-0.03	11×10^{11}	1.7×10^{12}
R9.1Q4.5	≈ 1	-1.2	-0.05	5.7×10^{11}	0.6×10^{12}

Tabla VI.4. Resultados de las medidas C-V de alta y baja frecuencia para muestras de distinta composición, sometidas a un recocido en atmósfera de Ar, a 300 °C, durante 20 minutos, posterior a la evaporación de contactos.

Aunque los resultados presentados en este apartado no son directamente comparables con los que se obtuvieron en el anterior, ya que las muestras tienen distinto espesor y el método de evaluación es distinto, sí se pueden obtener varias conclusiones.

En primer lugar, se observa que en todas las muestras la tensión de bandas planas es negativa y, por lo tanto, la carga asociada al aislante Q_{INS} positiva. Este es el mismo resultado que se ha obtenido para las muestras recocidas en atmósfera de *forming gas* o sometidas a RTA. Incluso un tratamiento térmico a muy baja temperatura (300 °C) y sin necesidad de introducir H en la atmósfera (estas muestras se han recocido en atmósfera de argón), es suficiente para producir el cambio de signo de la carga atrapada en el aislante. (Recordemos que en las muestras sin recocer, excepto el óxido, la carga atrapada tiene signo negativo). En este caso, también puede producirse un efecto de pasivación de enlaces colgantes. El H puede proceder tanto de la propia película, como en el caso del RTA, pero también de moléculas de H_2O adsorbidas entre la película y el contacto de Al.³

El desplazamiento de V_{FB} al medir de inversión a acumulación con respecto al valor de acumulación a inversión es pequeño, comparable a los valores obtenidos en muestras

sometidas a otros tratamientos térmicos.

En general, las características C-V de las muestras estudiadas en este apartado (de menor espesor y con un área de contacto de puerta menor) son mejores que las que se obtuvieron en el apartado anterior. Aunque se observan corrientes de fugas, la característica de alta frecuencia sí alcanza con mayor claridad el estado de inversión. Por otra parte, el método de alta frecuencia requiere comparar la característica medida con una curva teórica, como se explicó en el capítulo 2, lo cual puede introducir errores en el cálculo. Así, la evaluación de la distribución energética de la densidad de estados de intercara realizada en este apartado parece más fiable que los resultados anteriores. En cualquier caso, el orden de magnitud es el mismo, con el mínimo entre 10^{11} y 10^{12} $\text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

Estos valores no son muy buenos, aunque debe tenerse en cuenta que no se ha optimizado el proceso de depósito para la fabricación de estructuras MIS. En la sección correspondiente a las conclusiones discutiremos posibles mejoras que se estudiarán en el futuro.

6.5. REFERENCIAS

¹Y. W. Lam. J. Phys. D: Appl. Phys. **4**, 1370 (1971).

²B. E. Deal, P. J. Fleming, P. L. Castro. J. Electrochemical Soc. **115**, 300 (1968).

³W. Füßel, M. Schmidt, H. Angermann, G. Mende, H. Flietner. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A **377**, 177 (1996).

⁴M. J. Hernández, J. Garrido, J. Martínez, J. Piqueras. Semicond. Sci. Technol. **12**, 927 (1997).

⁵V. K. Bhat, K. N. Bhat, A. Subrahmanyam. Semicond. Sci. Technol. **15**, 883, (2000).

⁶E. H. Nicollian, J. R. Brews. "MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology". John Wiley & Sons (1982).

⁷W. L. Warren, E. H. Poindexter, M. Offenberger, W. Müller-Warmuth. J. Electrochem. Soc. **139**, 872 (1992).

⁸J. Robertson, M. J. Powell. Appl. Phys. Lett. **44**, 415 (1984).

⁹J. Robertson. Philos. Mag. B **69**, 307 (1994).

¹⁰W. L. Warren, J. Kanicki, F. C. Rong, E. H. Poindexter. J. Electrochem. Soc. **139**, 881 (1992).

¹¹L. -N. He, T. Inokuma, S. Hasegawa. Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1503 (1996).

¹²F. L. Martínez, A. del Prado, I. Mártel, G. González-Díaz, K. Kliefoth, W. Füßel.

Semicond. Sci. Technol. **16**, 534 (2001).

¹³Y. Ma, G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 2504 (1994).

¹⁴S. V. Hattangady, H. Niimi, G. Lucovsky. J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 3017 (1996).

¹⁵D. Landheer, Y. Tao, T. Quance, D. -X. Xu. J. Electrochem. Soc. **143**, 1681 (1996).

CONCLUSIONES

A lo largo de este trabajo se han estudiado las propiedades de las películas de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ depositadas, así como la dependencia y el control de estas propiedades en función de los parámetros de depósito. También se ha estudiado con detalle la influencia de tratamientos de recocido rápido (RTA) y, en el caso de las propiedades eléctricas, la influencia de otros tratamientos térmicos (en atmósfera de *forming gas* y recocido convencional posterior a la evaporación de contactos).

Las principales conclusiones del trabajo son las siguientes.

CONTROL DE LA COMPOSICIÓN EN FUNCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE DEPÓSITO

- Se han obtenido películas de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ utilizando la técnica ECR-PECVD, a partir de los gases precursores SiH_4 , O_2 y N_2 . Mediante el adecuado control de las relaciones de flujos se ha conseguido cubrir todo el rango de composiciones entre nitruro de silicio y óxido de silicio. El plasma ECR consigue una activación eficiente del N_2 , que permite la obtención de muestras de composición cercana al nitruro sin necesidad de trabajar con relaciones de flujos $\phi(\text{N}_2)/\phi(\text{O}_2)$ demasiado elevadas, lo cual facilita el control y la reproducibilidad de los resultados.
- Los parámetros de depósito (relaciones de flujos de gases) que controlan la composición son el parámetro R y el parámetro Q :

$$R = \frac{\phi(\text{O}_2) + \phi(\text{N}_2)}{\phi(\text{SiH}_4)} \quad Q = \frac{\phi(\text{O}_2)}{\phi(\text{SiH}_4)} \quad [1]$$

Teniendo en cuenta que el flujo total de gases se ha mantenido constante, el parámetro R determina la presión parcial de SiH_4 durante el depósito y, desde el punto de vista de la composición, controla la riqueza en Si de las películas

depositadas. El parámetro Q determina la presión parcial de O_2 con respecto a la presión parcial de SiH_4 . Al ser el O_2 más reactivo que el N_2 , Q es el parámetro que determina principalmente la incorporación de oxígeno al $SiO_xN_yH_z$. No obstante, para un mismo valor de Q , un valor mayor de la relación $\phi(N_2)/\phi(SiH_4)$ (o lo que es lo mismo, un valor menor de R) favorece la incorporación de N frente a O.

- El contenido de H y la dependencia de la densidad de las muestras con la composición dificulta el análisis de la composición. Las técnicas como AES y EDX requieren la utilización de muestras de referencia adecuadas, con contenidos de H similares y composiciones cercanas a las estudiadas. Las técnicas absolutas, como RBS o HI-ERDA, que no necesitan referencias, proporcionan mejores resultados. En nuestro caso la técnica HI-ERDA es superior a RBS ya que detecta de forma directa el contenido de H y tiene mayor precisión.
- Gracias a las medidas de HI-ERDA, combinadas con las medidas de FTIR, se ha podido llevar a cabo un estudio detallado de la incorporación de H y su influencia en la composición y en la densidad. El H se incorpora en forma de enlaces N-H y Si-H y como H no ligado. Únicamente en una muestra se han detectado enlaces O-H. La concentración relativa de enlaces Si-H y N-H depende de la riqueza en Si de la muestra, encontrándose una mayor concentración de enlaces Si-H en muestras ricas en Si. En general, el contenido de H es aproximadamente proporcional al contenido de N, de tal forma que para muestras de composición prácticamente óxido, no se detectan concentraciones significativas de H (desaparecen tanto los enlaces N-H como los Si-H). Por otra parte, la incorporación de H resulta en una disminución de la densidad de las muestras. En el caso de los enlaces N-H esta disminución se ha podido modelar mediante un mecanismo de sustitución de enlaces Si-N por enlaces N-H.

PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESTRUCTURALES

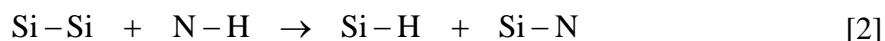
- Una de las principales cuestiones que se plantea con respecto a la estructura del $SiO_xN_yH_z$ es si el material es una mezcla de fases (nitruro + óxido) o si es un material homogéneo, sin separación de fases. En este trabajado se ha encontrado que

las muestras ricas en Si presentan propiedades características de separación de fases. Principalmente, la separación de fases se evidencia en la presencia de dos bandas separadas en el espectro de absorción; una correspondiente a la vibración Si-O *stretching* y otra correspondiente a la Si-N *stretching*. Por el contrario, las muestras con concentraciones relativas de Si por debajo del valor estequiométrico presentan las características propias de muestras homogéneas y sus propiedades ópticas se pueden describir recurriendo al modelo de enlace aleatorio (RBM, *Random Bonding Model*), que considera que la unidad estructural básica del SiO_xN_y son tetraedros del tipo $\text{SiO}_j\text{N}_{(4-j)}$, con $j = 0, 1, 2, 3, 4$ y que la concentración relativa de cada tetraedro se obtiene mediante cálculos estadísticos, teniendo en cuenta las concentraciones de Si, O y N. Las principales características de las muestras homogéneas, sin separación de fases, son la presencia de un único pico de absorción, que se sitúa en posiciones intermedias entre la banda Si-N *stretching* del nitruro y la banda Si-O *stretching* del óxido, y el comportamiento de la anchura de esta banda en función de la composición, con un máximo para la composición en la que el RBM predice la mayor dispersión de entornos químicos. La transición entre muestras con separación de fases y muestras homogéneas a medida que se modifica la riqueza en Si no se produce de forma abrupta, sino que se encuentran muestras con propiedades intermedias.

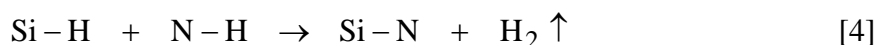
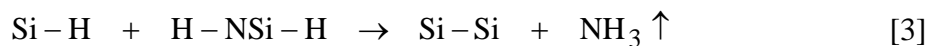
- Gracias al control de la composición, se ha conseguido barrer todo el rango de valores de índice de refracción entre el nitruro ($n \approx 2$) y el óxido ($n \approx 1.46$). Aunque en este trabajo no se han estudiado aplicaciones ópticas, de acuerdo con estos resultados, el proceso de depósito empleado sería adecuado para este tipo de aplicaciones.
- Los principales defectos paramagnéticos observados en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ son los enlaces colgantes de Si, (centro K en el nitruro y centro E' en el óxido). El entorno de este defecto en el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ depende de la composición, pudiendo existir configuraciones intermedias entre el centro K y el centro E'. Incluso (y especialmente en muestras con mayor contenido de Si), aparecen señales propias del enlace colgante de Si enlazado a otros átomos de Si (centro D). En muestras de composición cercana al óxido también se han observado otros defectos relacionados con la presencia de H y de N.

EFEECTO DE TRATAMIENTOS DE RTA

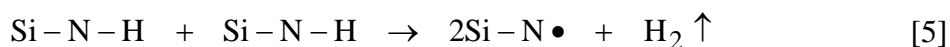
- En general, el $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ presenta un comportamiento intermedio frente a recocidos rápidos (RTA, *Rapid Thermal Annealing*) entre el del nitruro y el óxido. En muestras de composición cercana al nitruro, en las que el contenido de H es mayor, el efecto del RTA se manifiesta principalmente en reacciones que involucran enlaces Si-H y N-H. Además, el comportamiento es diferente en las muestras en las que aparecen los dos tipos de enlaces y en las muestras en las que solo aparecen enlaces N-H. Para temperaturas de recocido bajas y medias (entre 400 °C y 600 °C, dependiendo de la composición) se observa un aumento de las concentraciones de enlaces Si-H y N-H (el aumento de enlaces Si-H se observa hasta temperaturas de hasta 700 °C), que puede estar relacionado con la formación de nuevos enlaces a partir del H no ligado y enlaces colgantes. También es posible que haya reacciones de transferencia del tipo:



Para temperaturas más elevadas se observa la eliminación de H. En el caso de que existan enlaces Si-H y N-H, pueden darse reacciones cooperativas:



mientras que en muestras con solo enlaces N-H la reacción propuesta es la ruptura directa de estos enlaces:



Obsérvese que en ninguna de las reacciones consideradas interviene el O. Estas reacciones involucran H, que sólo aparece en forma de enlaces Si-H y N-H y cuyo contenido es prácticamente proporcional al contenido de N. Por supuesto, en todas las reacciones anteriores los entornos químicos de los átomos de Si pueden corresponder a átomos de N, de O o incluso de Si en las muestras ricas en este elemento. Evidentemente, cuanto mayor es el contenido de O (y por tanto menor el contenido de N y de H) las reacciones anteriores tienen menor importancia.

La reacción [3] implica la pérdida de N del material y la ruptura de enlaces Si-N,

mientras que la reacción [4] conlleva la formación de enlaces Si-N. Aunque en las medidas de composición realizadas no se ha observado una pérdida significativa de N, sí se ha observado una disminución del área de la banda de absorción Si-O/Si-N *stretching* para temperaturas de recocido elevadas. Este resultado sugiere que la reacción [3] se produce preferentemente con respecto a la reacción [4].

- En el caso del óxido y de muestras de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ de composición cercana al óxido, el principal efecto del RTA es una relajación térmica que produce una disminución de la tensión mecánica en las películas. Esta relajación se manifiesta como un aumento de la frecuencia de vibración del modo Si-O *stretching*, que está relacionado con el aumento del ángulo entre los enlaces Si-O.
- La concentración de defectos paramagnéticos también se ve modificada por los tratamientos RTA. El comportamiento general observado es una disminución de la densidad de defectos para temperaturas de recocido bajas y medias con respecto al valor de la muestra sin recocer, hasta alcanzar un mínimo y para temperaturas de recocido más altas la densidad de defectos aumenta con respecto a este mínimo. Estos resultados pueden estar relacionados con la pasivación de enlaces colgantes mediante la formación de enlaces N-H y Si-H a temperaturas bajas y medias y con la pérdida de H a temperaturas altas. No obstante, tampoco se descartan otros mecanismos como reacciones de transferencia de carga en el caso del centro K, de modo que pasa de su estado paramagnético a su estado diamagnético, o la aparición de nuevos defectos. En el caso de muestras cercanas al óxido, a baja temperatura la señal observada corresponde al centro E' mientras que a temperaturas más elevadas parece ser debida más bien al centro D.

PROPIEDADES ELÉCTRICAS E INFLUENCIA DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS

- En las muestras que no se han sometido a ningún tratamiento térmico se observan densidades de defectos de intercara relativamente altas (por encima de $10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), que aumentan al aumentar el contenido de O, aunque en el caso del óxido la densidad de defectos es menor que en oxinitruros ricos en O. Además, para el nitruro y oxinitruros de composiciones intermedias se observan tensiones de bandas planas positivas, que corresponden a la presencia de carga negativa en el

aislante, ya sea en el interior o en la intercara $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z/\text{Si}$. Por el contrario, en el óxido la carga atrapada tiene signo positivo. Este comportamiento diferente puede estar relacionado con la diferente naturaleza de los defectos en el nitruro y en el óxido. Se sugiere que la carga negativa está relacionada con la presencia del centro K y de enlaces colgantes de N. En estas muestras se observan también efectos de histéresis, o lo que es lo mismo, la tensión de bandas planas se desplaza considerablemente al medir de inversión a acumulación con respecto a la medida de acumulación a inversión. El signo del desplazamiento corresponde al atrapamiento de carga positiva al aplicar tensiones de puerta negativas elevadas.

- Al someter las muestras a tratamientos térmicos, (RTA; recocido en atmósfera de *forming gas*, 430 °C, 20 minutos; recocido en atmósfera de argón, 300 °C, 20 minutos) se observan varios efectos. La densidad de estados de intercara disminuye aproximadamente un orden de magnitud, pasando del rango de $10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ a $10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$. En general, la carga atrapada disminuye y, en el caso del nitruro y los oxinitruros, pasa de tener signo negativo a tener signo positivo. Es posible que este cambio esté relacionado con la pasivación de defectos mediante H. Por último, la histéresis se reduce notablemente, lo cual puede estar relacionado con la eliminación de carga negativa en el aislante.
- En general las características eléctricas de las muestras fabricadas no son muy buenas, aunque debe tenerse en cuenta que no se ha optimizado el proceso de fabricación de estructuras MIS. Trabajos futuros se dedicarán a la obtención de estructuras MIS de mayor calidad. Existen distintas estrategias para conseguir este objetivo. En primer lugar se puede estudiar el efecto de parámetros de depósito, como la presión, que no se ha estudiado en este trabajo. Otro aspecto importante es la preparación de los sustratos antes del depósito. Existen métodos más sofisticados y que pueden proporcionar mejores resultados que el método estándar empleado en este trabajo. Por último, se pueden intentar aproximaciones basadas en la obtención de una intercara Si/SiO₂ de mayor calidad mediante un proceso de oxidación asistida por plasma previo al depósito, llevado a cabo en la misma cámara de depósito. Estos experimentos ya se están empezando a realizar y se obtienen densidades de defectos de intercara menores que con el depósito directo de SiO₂, aunque por el momento no se ha conseguido bajar de $10^{11} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$.